



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY S RETARDÉRY
HOŘENÍ**

GEL POLYMER ELECTROLYTES WITH FIRE RETARDANDS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Iuliia Gracheva

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

BRNO 2017

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Iuliia Gracheva

ID: 177705

Ročník: 2

Akademický rok: 2016/17

NÁZEV TÉMATU:

Gelové polymerní elektrolyty s retardéry hoření

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývajících se gelovými elektrolyty pro lithno-iontové baterie.

Připravte gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA s lithnou solí a s různými typy retardérů hoření. Změřte jejich elektrochemické vlastnosti a výsledky porovnejte.

U vybraných vzorků proveďte termickou analýzu a stanovte vliv retardérů hoření na teplotní vlastnosti. Získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucí práce.

Termín zadání: 6.2.2017

Termín odevzdání: 25.5.2017

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně / Technická 3058/10 / 616 00 / Brno

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá studiem a přípravou gelových polymerních elektrolytů s retardéry hoření pro lithno-iontové akumulátory.

V teoretické části jsou podrobně popsány druhy elektrolytů, jejich vlastnosti, výhody oproti kapalným, jak se od sebe liší a kde se používají. Základem této práce je zaměřit se přímo na gelové elektrolyty s retardéry hoření, změřit jejich elektrické a elektrochemické vlastnosti.

Experimentální část se zabývá přípravou vzorků gelových elektrolytů s různým procentuálním objemem retardéru hoření, kde se měnily druhy retardérů a také se zabývá měřením elektrické vodivosti a potenciálových oken. Jako měřicí metody byly zvoleny impedanční spektroskopie, cyklická voltametrie a dynamicko-analytická termická analýza.

KLÍČOVÁ SLOVA

Gelové polymerní elektrolyty, retardéry hoření, elektrická vodivost, akumulátory, impedanční spektroskopie, cyklická voltametrie, MMA, EDMA, BEE, TEP.

ABSTRACT

This graduate work deals with the study and preparation of gel polymer electrolytes with flame retardants for lithium-ion batteries.

The theoretical part describes the types of electrolytes, their features, benefits, how they differ and where they are used in detail. The basis of this section is gel electrolytes with flame retardants, to measure their electrical and electrochemical properties.

The experimental part deals with the preparation of samples of gel electrolytes with different percentages of flame retardant, where varied species of flame retardants and measuring their electrical conductivity and potential windows. Impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and dynamic-analytical thermal analysis were selected as measuring methods.

KEYWORDS

Gel polymer electrolytes, flame retardants, electrical conductivity, batteries, impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, MMA, EDMA, BEE, TEP.

GRACHEVA, I. *Gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA s retardéry hoření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie, 2017. 60 s.. Diplomová práce. Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA s retardéry hoření jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Ráda bych poděkovala svou rodinu a přítela za trpělivost a podporu v průběhu studia.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	8
1 Elektrolyty: typy a vlastnosti	9
1.1 Pevné elektrolyty	9
1.2 Kapaln� elektrolyty	9
1.3 Gelov� elektrolyty	10
2 Gelov� polymerní elektrolyty	11
2.1 Vlastnosti a využit� gelových elektrolytů	11
2.2 Generace polymerních elektrolytů	11
2.3 Nej�ast�j� pouz�van� polymery pro přípravu gelových elektrolytů	12
2.3.1 Polyethylenoxid - PEO	13
2.3.2 Polyakrylonitril - PAN	13
2.3.3 Polymethylmetakrylat - PMMA	13
2.3.4 Polyvinylchlorid - PVC	13
2.3.5 Polyvinylidenfluorid - PVdF	14
2.4 Vodivost gelových elektrolytů	14
3 Měřicí metody vlastností GPE	16
3.1 Elektrochemick� impedanční spektroskopie	16
3.2 Cyklick� voltametrie	17
3.3 Dynamicko-mechanick� termick� analýza - DMTA	18
3.4 Termogravimetrie - TGA	18
4 Retardéry hoření	19
4.1 Klasifikace retardérů hoření	19
4.2 Pouz�t� retardéry hoření	20
4.2.1 Triphenyl phosphate - TPP	20
4.2.2 Triethyl phosphate - TEP	20
4.2.3 Trimethyl phosphate - TMP	21
4.2.4 Tributyl phosphate - TBP	21
5 Praktick� ��st	22
5.1 Pouz�t� přístroje a zařízení	22

5.2	Chemické složení GPE	22
5.3	Příprava vzorků gelových elektrolytů	23
5.4	Výpočet množství chemikálie	26
5.5	Vyhodnocení a měření elektrické vodivosti	27
5.6	Vyhodnocení a měření potenciálového okna	28
5.7	Experimentální výsledky	28
5.7.1	Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přídavkem TEP	29
5.7.2	Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přídavkem TMP	33
5.7.3	Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přídavkem TBP	38
5.7.4	Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přídavkem TPP	42
5.7.5	Výsledky termické analýzy	47
6	Zhodnocení výsledků	51
7	Závěr	54
	Literatura	55
	Seznam obrázků	58
	Seznam tabulek	60

ÚVOD

V současné době je při výrobě elektrochemických zdrojů důležitá především bezpečnost, spolehlivost, efektivita, flexibilita. V potaz musíme vzít také ekonomické náklady na získání materiálů s nejlepšími vlastnostmi a jejich další použití. Mezi materiály, které mají do budoucna vysoký potenciál využití v oblasti výroby chemických zdrojů a článků, patří gelové polymerní elektrolyty. V dnešní době je velký zájem zabývat se studiem gelových elektrolytů pro využití v elektrochemických zdrojích a velmi často se jedná o lithno-iontové akumulátory, anebo superkondenzátory.

Tento typ gelových elektrolytů se liší od kapalných řadou vlastností, jak elektrických, tak i elektrochemických. Rozdílem je například lepší odolnost gelových elektrolytů vůči vibracím a mechanickému namáhání, nízká hustota, lepší kompenzace objemových změn, lepší manipulace a nehrozí postříkání při poškození součásti či baterie. Existuje i řada nevýhod oproti kapalným elektrolytům. Nevýhodou je poněkud menší elektrická vodivost, která se kompenzuje použitím příměsí jiných látek, což pak zvýší hodnoty jiných vlastností.

Diplomová práce je rozdělena do čtyř základních částí. První kapitola popisuje současné typy elektrolytů a jejich odlišnosti. Druhá kapitola je zaměřena na podrobný rozbor gelových polymerních elektrolytů. V této části jsou uvedeny vlastnosti gelových elektrolytů, jaké existují druhy generací a nejčastěji používané látky pro přípravu těchto elektrolytů. Podrobně je popsána elektrická vodivost gelových elektrolytů. Třetí kapitola popisuje retardéry hoření. Co to vůbec retardéry jsou. Proč se používají pro elektrické zdroje a podle čeho se dělí. Vybrané retardéry hoření jsou pro tuto práci detailně popsány. Závěrem je popsána experimentální část, kde jsou zmíněny použité měřicí metody a chemikálie pro samotnou přípravu gelového elektrolytu. Praktická část také zahrnuje výpočet množství chemikálií pro přípravu vzorků gelových elektrolytů, experimentální výsledky a je zde stručně popsán postup přípravy vzorků.

1 ELEKTROLYTY: TYPY A VLASTNOSTI

Pod pojmem “elektrolyt” se označují látky, roztoky či taveniny, které jsou schopny vést elektrický proud. Nejčastěji je to roztok iontové sloučeniny ve vhodném rozpouštědle. Tato schopnost kapalného elektrolytu spočívá v tom, že sůl v rozpouštědle disociuje na kladné a záporné pohyblivé ionty [16].

Obvykle se používají rozpouštědla, která by měla splňovat následující podmínky:

- vysoká permitivita
- nízká viskozita, která je málo závislá na teplotě
- nízký bod tuhnutí
- vysoký bod varu

Na konci 19. století pan S. Arrhenius na základě měření vodivostních vlastností rozdělil elektrolyty na dvě skupiny. Jsou to silné a slabé elektrolyty.

U slabých elektrolytů dochází k částečné disociaci iontů, naopak silné elektrolyty jsou zcela disociovány. Slabé elektrolyty mají skutečnou rovnováhu mezi ionty a částí elektrolytu, které zůstávají v molekulární formě. Jako například kyselina octová, benzoová, anilin, apod.

Silné elektrolyty odlišují od slabých tím, že v roztocích jsou všechny molekuly disociují na ionty. Obvykle jsou to silné kyseliny, silné zásady a jejich soli [14].

Z hlediska fyzikálních vlastností je možné elektrolyty rozdělit na:

- pevné elektrolyty;
- kapalné elektrolyty;
- gelové elektrolyty.

1.1 Pevné elektrolyty

Pevným elektrolytem rozumíme pevnou látku či krystal s vysokou elektrickou vodivostí v důsledku poruch v krystalové mřížce. Tyto poruchy, buď Schottkyho nebo Frenkelova, způsobují transport iontů, který probíhá třemi způsoby: posun iontu ze stabilní polohy do nejbližší vakance za vzniku nové vakance, pohyb iontu z jedné intersticiální polohy na druhou a posun iontu ze stabilní do intersticiální polohy. Ve vlhkém prostředí jsou tyto elektrolyty nestabilní, proto existuje problém s formováním tenkých vrstev. Avšak tento typ elektrolytů se využívá např. v sodno-sírných bateriích a také ve vysokoteplotních kyslíkových senzorech [7], [10], [16].

1.2 Kapalné elektrolyty

Kapalné elektrolyty jsou roztoky, které schopny vést elektrický proud a tyto roztoky se dělí na dva druhy, a to vodné a aprotické. Vodný elektrolyt je roztok soli ve vhodném prostředí. Aprotický elektrolyt je roztok soli v aprotickém rozpouštědle. Tento typ roztoků má velké potenciálové okno, velký rozsah pracovních teplot a nízkou elektrickou

vodivost. Existuje další rozdělení kapalných elektrolytů. Jsou to ionofory a ionogeny. Látka, kdy se krystal skládá z iontů se nazývá ionofor. Vodivost roztoku ionoforu závisí na koncentraci, dielektrické konstantě a viskozitě rozpouštědla. Látka, u které se krystal skládá z molekul, které při reakci s rozpouštědlem tvoří ionty se nazývá ionogen [5], [9].

Hlavní výhodou kapalných elektrolytů, v porovnání s gelovými nebo pevnými, je jejich vysoká iontová vodivost, proto jsou vhodné pro Li-ion baterie. Kapalně elektrolyty je totiž možné vylít, potřísnit oděv. Výhodou pevných i gelových elektrolytů je jejich větší bezpečnost při manipulaci.

1.3 Gelové elektrolyty

Gelové elektrolyty (gelové polymerní elektrolyty=GPE) jsou tekuté elektrolyty smíchané s polymerní složkou, která se přidává ve zvoleném poměru tak, aby se procesem polymerace dosáhlo gelové struktury zadaných fyzikálních a chemických parametrů. Obecně se gelový elektrolyt skládá z polymeru, anorganické soli a organické kapaliny. Tyto složky zajišťují vodivost gelového elektrolytu. Jsou vhodné pro lithiové akumulátory a superkondenzátory [14], [16]. Podrobněji gelové polymerní elektrolyty popsány v druhé kapitole.

2 GELOVÉ POLYMERNÍ ELEKTROLYTY

V této kapitole jsou podrobněji popsány gelové polymerní elektrolyty z hlediska vlastností a jejich využití, je zde popsána historie vývoje, jak se připravují a které gelové elektrolyty se používají nejčastěji. Je zde uveden také výpočet elektrické vodivosti.

2.1 Vlastnosti a využití gelových elektrolytů

Gelové polymerní elektrolyty jsou dnes jedny z nejprogresivnějších typů elektrolytů. Ve srovnání s dříve využívanými pevnými a kapalnými elektrolyty mají řadu výhod [14]:

- vysoká bezpečnost (nepoužívají se organická rozpouštědla s toxiny);
- vysoká tvarová flexibilita;
- odolnost vůči mechanickému namáhání, vysokým teplotám a tlakům, vibracím;
- nízká hustota a měrná hmotnost, což vede ke snížení celkové hmotnosti článků baterii;
- dobře kompenzují objemové změny způsobené procesem nabíjení a vybíjení baterie;
- díky struktuře gelu brání vzniku dendritických propojení mezi elektrodami, tím nedochází ke zkratu baterie;
- nízká reaktivita kvůli pevné složce gelu a nízkému obsahu organického rozpouštědla.

V současné době směřuje výzkum a vývoj nových gelových elektrolytů ke zlepšování jejich parametrů. Snaha je zvýšit iontovou vodivost, rozšířit potenciálové okno, zlepšit dlouhodobou chemickou a elektrochemickou stabilitu polymeru i rozpouštědla. Nelze taktéž zanedbat snahu o zvýšení požární bezpečnosti gelu.

Tento typ gelového elektrolytu lze použít v akumulátorech, v superkondenzátorech a v elektrochromních prvcích, kde mohou nahradit kapalný elektrolyt. Takové elektrolyty vyžadují dobrou iontovou vodivost.

2.2 Generace polymerních elektrolytů

Z historického hlediska a dosavadního vývoje se gelové polymerní elektrolyty dělí na tři generace. Každá generace se rozlišuje podle složení, fyzikálních a chemických vlastností.

První generace se vyznačuje tím, že hlavním používaným materiálem je polyethylenoxid (PEO), který obsahuje chloristan lithný LiClO_4 . Příprava tenkých vrstev gelového elektrolytu spočívala v rozpouštění chloristanu lithného a polyethylenoxidu v acetonitrilu a následném odpaření rozpouštědla. Hlavní nevýhodou této generace byla nízká vodivost, která při teplotě 20°C se pohybovala cca 10^{-6} S/cm a nutnost úplného rozpouštění polymeru [4].

Pro sekundární články na bázi lithia je kritické elektrochemické vylučování kovu při

nabíjení záporné elektrody z kovového lithia. V tomto případě se vylučuje lithium ve formě nepravidelných tvarů (vláknitých, jehličkovitých). Tyto útvary vznikají následkem reakcí mezi kovovým lithiem a elektrolytem na povrchu záporné elektrody. Zde vzniká povlak špatně vodivých sloučenin umožňujících tvorbu kovového lithia jen ve svých mechanických defektech [15], [18].

Pro vyřešení tohoto problému bylo nutné zkoumat nové gelové elektrolyty, tedy polymerní látky s dostatečnou vodivostí. Tyto látky se nazývají elektrolyty druhé generace a jsou opět na bázi polyethylenoxidu přidáním změkčovadel. U těchto elektrolytů se zvýšila měrná elektrická vodivost o dva řády, ale jen v oblasti nízkých teplot (pod 0 °C) [3].

Systém složený z aprotického (bezvodého) rozpouštědla obsahujícího rozpuštěnou sůl a monomer se označuje jako gelové polymerní elektrolyty třetí generace. Pro změkčování polymerů u elektrolytů druhé generace bylo použito změkčovadlo a u třetí generace je používán roztok elektrolytu, který je uzavřen v zesíťované struktuře polymeru. Elektrolyty třetí generace využívají zahuštění tekutého elektrolytu vhodnou polymerní látkou. Příprava takových gelových elektrolytů je založena na kombinaci iontového elektrolytu ve vhodném rozpouštědle a polymerní síť vhodného složení, chemických vlastností a míry síťování. Elektrochemická stabilita polymerních gelových elektrolytů je obvykle vysoká, využitelné potenciálové okno je 3,5 až 4,5 V [3], [4], [15].

2.3 Nejčastěji používané polymery pro přípravu gelových elektrolytů

Pro zadržení, co možná největšího množství organické kapaliny s rozpuštěnou organickou soli, je důležité zvolit vhodný polymer. V tab. 2.1 jsou uvedeny polymery, které používám pro přípravu polymerních gelových elektrolytů včetně rozdělení do všech generací a jsou zde shrnuty vybrané fyzikální vlastnosti materiálů. Patří mezi ně také polyethylenoxid (PEO), polymethylmetakrylát (PMMA), polyakrylonitril (PAN), polyvinylchlorid (PVC) atd.

Tab. 2.1: Fyzikální vlastnosti polymerů [13]

Název polymeru	Chemické složení	Teplota přechodu T_g [°C]	Teplota tavení T_m [°C]
Polyethylenoxid	- (CH ₂ CH ₂ O) _n -	-64	65
Polypropylenoxid	- (CH ₂ (-CH ₃)CH ₂ O) _n -	-60	-
Polyakrylonitril	- (CH ₂ -CH(-CN)) _n -	125	317
Polymethylmetakrylát	- (CH ₂ C (-CH ₃)(-COOCH ₃)) _n -	105	-
Polyvinylchlorid	- (CH ₂ -CHCl) _n -	85	-
Polyvinylidenfluorid	- (CH ₂ -CF ₂) _n -	-40	171

2.3.1 Polyethylenoxid – PEO

Za poslední desítky let bylo provedeno několik výzkumných prací v oblasti systémů na bázi polyethylenoxidu. Takové elektrolyty patří mezi tuhé elektrolyty než mezi gelové. Polymerní elektrolyty na bázi PEO mají velmi nízkou iontovou vodivost, která se pohybuje v hodnotách od 10^{-8} S/cm až do 10^{-4} S/cm v teplotním rozsahu 40-100°C. Z této vlastnosti vyplývá, že tyto elektrolyty nejsou použitelné při teplotách okolí, ale výjimkou je zvýšená teplota prostředí [5], [6], [13].

2.3.2 Polyakrylonitril – PAN

Mezi polymerní látky patří polymerní elektrolyty na bázi polyakrylonitrilu, u kterých jsou na molekulární úrovni v polymerní síti homogenně rozptýleny sůl a rozpouštědlo, ze kterých se skládá elektrolyt. Takový typ elektrolytu je hybridní a homogenní. Jako rozpouštědlo (PC) byl pro praktickou část použit ethylen karbonát anebo propylen karbonát. Následně bylo konstatováno, polymerní složka na bázi poliakrylonitrilu není aktivní v iontovém mechanismu, ale udržuje stabilitu struktury a tvar [13].

Jedna z hlavních výhod elektrolytů na bázi PAN spočívá ve vysoké iontové vodivosti, která dosahuje hodnot 10^{-3} S/cm při normální pokojové teplotě. Nejlepší vodivosti dosahují elektrolyty, které ve svém složení obsahují lithné soli (např. LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$). Avšak, používání těchto polymerů v Li-On bateriích způsobuje zatížení a nestabilitu Li-elektrody [13].

2.3.3 Polymethylmetakrylát – PMMA

Polymethylmethakrylát je jeden z perspektivních polymerů pro používání v různých oblastech, např. v optice, u senzorů, v elektrotechnice, atd. Rovněž našel tento polymer uplatnění v biomedicině, jako polymerní elektrolyt nebo pro léky.

PMMA je jedna z amorfních látek a patří do skupiny acrylátů, je bezbarvý a teplota polymerace tohoto polymeru se pohybuje od 100 °C do 130 °C. Jedna z výhod z hlediska fyzikálních vlastností je vysoká odolnost vůči slunečnímu záření, proto při působení UV-záření polymer dobře snáší malé změny v struktuře. Polymerní látka má velmi dobrou termickou stabilitu a jak je známo, snáší jak vysoké teploty do 100 °C, tak i nízké do 70 °C [13].

Zkoumáním různých polymerních látek bylo zjištěno, že elektrochemické vlastnosti závisí na komplexním složení elektrolytu a lithné soli, tj. čím je větší množství soli ve složení toho elektrolytu, tím má lepší vlastnosti pro použití v bateriích. Také ve srovnání s PAN polymethylmethakrylátem má lepší vlastnosti [1], [5], [13].

2.3.4 Polyvinylchlorid – PVC

Do skupiny gelových polymerních elektrolytů také patří polymerní elektrolyty na bázi polyvinylchloridu. Vhodné složení takových elektrolytů je kombinací polymerní složky se solí lithium bis (trimethyl sulfonyl) imide a rozpouštědlem, buď dibutyl phthalate (DBP) anebo dioctyl adipate (DOA). Iontová vodivost takových elektrolytů je závislá na obsahu polymerní složky. To znamená, čím je množství PVC menší, tím je vyšší vodivost tohoto elektrolytu. Při běžných pokojových teplotách se hodnota iontové vodivosti pohybuje v rozsahu 10^{-4} S/cm až 10^{-3} S/cm. Elektrochemická stabilita

elektrolytů na bázi PVC se blíží se k hodnotě 4 V, a to při teplotě až 60 °C [13].

2.3.5 Polyvinylidenfluorid – PVdF

Díky svým příznivým vlastnostem byl vybrán jako polymerní složka polyvinylidenfluorid, který se využívá v lithných bateriích. Gelové polymerní elektrolyty na bázi polyvinylidenfluoridu mají vysokou elektrochemickou stabilitu vůči anodě. Složení je založeno na správném poměru solí lithia spolu s rozpouštědlem. Rozpouštědlem může být buď ethylen karbonát či propylen karbonát [13], [16].

Takový typ elektrolytu má iontovou vodivost v rozsahu hodnot 10^{-5} – 10^{-3} S/cm při normální pokojové teplotě. Pro iontovou vodivost hraje klíčovou roli viskozita a koncentrace nosičů náboje. Stejně jako vodivost, tak také mechanická pevnost jsou závislé na obsahu polymeru vůči rozpouštědлу a soli [13].

2.4 Vodivost gelových elektrolytů

Pohyb iontů nebo velké nabitě koloidní částice způsobí vznik elektrického proudu v elektrolytech. Na základě toho se jedná buď o iontovou nebo elektroforetickou vodivost. Tato elektrická vodivost elektrolytů je menší než u kovů, což vyplývá z toho, že v elektrolytech nevzniká elektrický proud pohybem elektronů jako u kovů (takové látky se označují jako vodiče 1. řádu), ale pohybem iontů, které jsou větší a jejich pohyblivost je menší. Proto se elektrolyty označují jako vodiče 2. řádu [4].

Jako u ostatních vodičů platí pro elektrolyty Ohmův zákon. Pro jeho platnost musí být splněny všechny podmínky, především úměrnost mezi střední rychlostí pohybu iontů a intenzitou elektrického pole [4]. Ohmův zákon popsán vztahem (2.1):

$$\Delta U = I \cdot R, \quad (2.1)$$

kde ΔU je úbytek napětí [V], I je protékající proud [A] a R je odpor [Ω]. Celkový odpor lze určit ze vztahu (2.2) **Ошибка! Источник ссылки не найден.:**

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (2.2)$$

kde ρ je měrný elektrický odpor nebo rezistivita [Ωm], l je délka vodivé cesty [m] a S je průřez, kterým protéká proud [m^2]. V elektrochemii je výhodné počítat s konduktancí a měrnou konduktancí či konduktivitou. Lze ji vyjádřit vztahem (2.3) [4]:

$$G = \frac{1}{R} = \gamma \frac{S}{l}, \quad (2.3)$$

kde G je celková konduktance [S], γ je konduktivita [S/m] či měrná elektrická vodivost. Poměr S/l se obvykle označuje jako konstanta článku K_c . Tato konstanta popisuje schopnost daného materiálu vést elektrický proud při určité teplotě a elektrickém napětí. Pro srovnání a charakterizaci gelových elektrolytů je měrná vodivost počítána pomocí vztahu (2.4), který vyplývá z úpravy předchozího vztahu [3], [4], [18]:

$$\gamma = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (2.4)$$

Vzhledem k tomu, že se u elektrolytů, na rozdíl od kovů, měrná vodivost nemění a je závislá na koncentraci, zavádí se molární měrná vodivost, která je dána vztahem (2.5) [3]:

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c}, \quad (2.5)$$

kde Λ je molární měrná vodivost [Sm^2/mol], c je koncentrace látkového množství [mol].

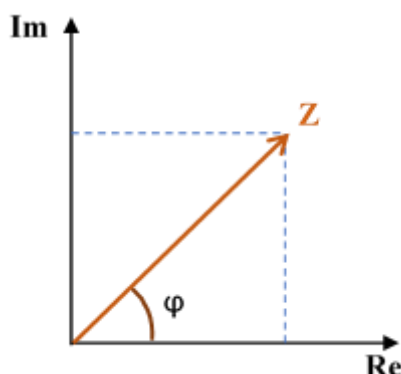
Molární měrná vodivost se mění při zředování roztoků. To je v důsledku změn v disociaci a interakci mezi ionty a molekulami rozpouštědla.

3 MĚŘICÍ METODY VLASTNOSTÍ GPE

Všechny vzorky byly analyzovány pomocí třech zvolených metod. Jsou to elektrochemická impedanční spektroskopie a cyklická voltametrie, dynamicko-mechanická termická analýza. Tyto metody byly používány pro zhodnocení a porovnání chemických a elektrochemických vlastností a na základě získaných výsledků byly znázorněny grafické závislosti gelových vzorků jak podle molality, tak i podle molarity. Popis těchto použitých metod je stručně charakterizován. Pomocí těchto analýz byly dopočítány hodnoty odporu, který slouží pro výpočet elektrické vodivosti ve vzorku a byly také zaznamenány hodnoty potenciálových oken.

3.1 Elektrochemická impedanční spektroskopie

Elektrické vlastnosti gelových vzorků je vhodné studovat pomocí kmitočtové závislosti impedance (impedanční spektroskopie). Tato testovací metoda využívá frekvenční závislost impedančních charakteristik k analýze studované látky či materiálu a je vhodná pro chemické i fyzikální procesy probíhající na rozhraní elektrolyt-elektroda. Impedance je zde chápána jako komplexní veličina, která se skládá z reálné části Re (rezistance) a imaginární části Im (reaktance) [15]. Tyto dvě části tvoří vektor, který je znázorněn na obrázku 3.1.



Obr. 3.1: Zobrazení komplexní veličiny [4]

Impedanční spektroskopie je vyjádřena vztahem (3.1) [4], [5]:

$$\bar{Z} = Z \cdot e^{j\varphi}, \quad (3.1)$$

kde Z je modul impedance, φ je úhel sevřený s reálnou osou.

Elektrochemické součástky jako je rezistor R , cívka L či kondenzátor C popisují studované procesy. Ale kromě těchto prvků se v elektrochemii objevují prvky jako jsou Warburgova impedance W , anebo prvek Q s konstantní fází, který obvykle označován jako CPE (Constant Phase Element). Warburgova impedance odpovídá difúzi iontů a prvek Q charakterizuje neideální kapacitní chování systému. V důsledku složitosti elektrochemických procesů je nutné použít ekvivalentní obvod, který se bude skládat z kombinace seriové a paralelně spojených prvků [5].

Za ekvivalentní obvod gelových polymerních elektrolytů při kladných teplotách

se považuje paralelní kombinace rezistoru R a prvku CPE a lze ho vyjádřit vztahem, který popisuje rovnice (3.2) [5]:

$$CPE = Q(j\omega)^n, \quad (3.2)$$

kde Q je absolutní hodnota, n ukazuje sklon přímky. Pro $n = 1$ se prvek chová jako kondenzátor, pokud bude $n = 0$, chová se jako rezistor. Pokud hodnota n bude 0,5 tak se jedná o Warbugovu impedanci. Odpor R vyjadřuje vlastnosti elektrolytu a CPE popisuje jevy na rozhraní elektroda-elektrolyt, které se mohou měnit [5], [14], [18].

Na základě zvoleného ekvivalentního obvodu se spočítá odpor R připraveného vzorku gelového polymerního elektrolytu. V této semestrální práci byl odpor vyhodnocen příslušným softwarem EC-Lab, který je měřicím software pro potenciostat Bio-Logic.

3.2 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie CV je jedna z nejrozšířenějších elektroanalytických metod, která se používá pro získání kvantitativních informací o elektrochemických reakcích a procesech, při kterých prochází zkoumanou soustavou elektrický proud. Při měření je potenciál na elektrodě lineárně zvyšován od počátečního napětí až ke koncovému napětí (dopředný scan), potom je následně potenciál lineárně snižován až k počátečnímu napětí (zpětný scan). Počáteční potenciál je zpravidla shodný s konečným potenciálem, dopředný a zpětný scan pak tvoří jeden cyklus. Podle potřeby se provádí jeden nebo více cyklů, a to za účelem zjištění cyklovatelnosti elektrody nebo elektrolytu. Pokud je technika omezena jen na polovinu cyklu, tak se jedná o lineární voltametrii [4], [18].

Výsledkem cyklické voltametrie je grafická závislost velikosti sledovaného proudu protékajícího soustavou na přiloženém napětí, tzv. voltamogram. Z jedné analýzy je možné získat neomezený počet voltamogramů. Přístroje, které se používají pro měření voltamogramů jsou soustavy tříelektrodové zapojení, ve kterých je první elektroda pracovní, druhá je referenční a třetí je pomocná [18].

Mezi první a třetí elektrodou musí procházet takový proud, aby mezi první a druhou elektrodou byl dodržován požadovaný potenciálový program. Potenciál přiložený na elektrodu může způsobit oxidaci nebo redukci látek v přítomnosti měřeného vzorku. Průběh redoxního procesu je na voltamogramu indukovan proudovým píkem typického tvaru. Pozice píku charakterizuje látku kvantitativně a i více či méně komplexní funkcí jejího formálního redoxního potenciálu. Výška píku je přímo úměrná koncentraci látky v roztoku a je možné ji využít ke kvantitativnímu stanovení [4], [18].

Klíčovým rysem cyklické voltametrie je možnost při zpětném scanu reoxidovat nebo znova redukovat produkt, který vznikl v průběhu dopředného scanu. Ze separace píků ve voltamogramu, z jejich tvarů a poměru výšek, ze změn těchto parametrů a z rychlosti scanu, lze získat informace o kinetice přenosu náboje, posoudit existenci reakcí, které přenosem náboje předcházejí či jej následují apod. Voltamogram této analýzy může být i velmi komplikovaný, pokud je některá látka zapojena do sekvence elektrodových reakcí a adsorbuje na povrch elektrody. Proto je voltamogram adsorbované látky je symetrický podle proudové osy [4], [5], [18].

3.3 Dynamicko-mechanická termická analýza – DMTA

V praxi je vhodné vystavovat většinu materiálů a těles dynamickým zkouškám. To je z toho důvodu, že vlivem různých vibrací a rázů dochází k opakovaným deformacím v struktuře materiálů. Podle času lze zkoušky rozdělit na cyklické a necyklické. Obvykle se nejčastěji používá cyklická metoda se sinusovým průběhem deformace.

Při působení dynamického namáhání je hodnota napětí, která vede k poruše materiálu, menší, než hodnota napětí při statickém namáhání. Namáhání frekvencí, které se blíží anebo jsou rovny rezonančnímu kmitočtu zkoušeného materiálu, jsou nebezpečné.

Dynamický mechanický test probíhá tak, že vzorek je vystaven oscilujícím deformacím a měří se napětí, které se projevuje ve vzorku. Výstupní signály jsou analyzovány pomocí vybraných a stanovených metod a jsou vypočteny jednotlivé parametry [16], [17].

Nejčastěji se používá smyková deformace, při které se měří modul G . Komplexní modul G^* představuje součet dynamického modulu G' , který ideálně ukazuje elastickou složku odporu materiálu proti použitému dynamickému napětí, a ztrátového modulu G'' , který je mírou mechanických ztrát v materiálu a je úměrný množství energie převedené na teplo v průběhu jednoho deformačního cyklu [17].

$$G^* = G' + G'' \quad (3.3)$$

Velikost mechanických ztrát vyjadřuje mechanický ztrátový činitel $\tan \delta$, který je možné vypočítat pomocí vzorku [17]:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.4)$$

3.4 Termogravimetrie – TGA

Termogravimetrie je metoda vhodná pro materiálové analýzy, která měří úbytek či přírůstek hmotnosti zkoumaného vzorku v závislosti na teplotě. Existuje dva druhy této metody - statická a dynamická metoda. Při používání statické metody je vzorek vystaven konstantní teplotě po určitou dobu. Při dynamické metodě je naopak vzorek vystaven stoupající anebo klesající teplotě. Výsledek měření je představen TGA křivkou, která zachycuje změnu hmotnosti vzorku v závislosti na čase nebo teplotě. Z křivky lze vyčíst informace o termické stabilitě, postupném rozkladu vzorku a tuhém zbytku, který se neodpaří. U dynamické metody má podstatný vliv rychlost ohřevu na průběh křivky, kdy při velké rychlosti ohřevu nemusejí být zaznamenány některé změny materiálu. Aby k tomu nedošlo, každé měření musí doprovázet informace, s jakou rychlostí došlo k ohřevu (v $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [17].

V současné době existují přístroje, které mají možnost periodické změny rychlosti ohřevu, tedy analogie TMDSC (TMTGA). Přístroje pro TGA - termováhy, jsou velmi přesné váhy založené na kompenzačním principu. Kompenzační princip popisuje změny hmotnosti vzorku, která je vyrovnávána elektromagneticky a snadno je zaznamenávána. Konstrukční uspořádání termováh může být buď horizontální anebo vertikální, přičemž každé má své výhody a konstrukční kompletace [16], [17].

4 RETARDÉRY HOŘENÍ

V současné době je důležité, aby konečný produkt měl nejen dobré vlastnosti, ale i nízkou hořlavost. Nejčastějším a nejúčinnějším způsobem je použití retardérů hoření. Jsou to látky, které se používají pro snížení hořlavosti materiálu, anebo za účelem omezení dějů probíhajících v procesu hoření. Jedná se o látky, které se skládají z anorganických a organických sloučenin a jejich úkolem je zpomalit, popřípadě úplně zastavit proces hoření. Proces hoření se skládá z pěti základních kroků. Je to ohřev, rozklad, vzplanutí, hoření a propagace ohně. Retardace hoření může být dosažena přerušením procesu hoření v jakémkoli z těchto zmíněných kroků [2], [8].

V lithno-iontových akumulátorech se obvykle používají retardéry hoření, které se přidávají do elektrolytů ve formě aditiva. Mimo samotných vlastností retardérů hoření jsou požadovány i jiné vlastnosti, např. [7]:

- v procesu výroby a zpracovávání retardéru by se neměly uvolňovat jedovaté, nebo zdraví škodlivé zplodiny spalování a další odpadní látky
- interakce retardéru s látkou by měla být minimální (nejlépe, aby nedošlo ke změnám vlastností materiálu)
- aktivací teplota retardéru se musí blížit k rozkladné teplotě látky
- nenáročný technologický proces a nízká cena.

Mezi hlavní nevýhody retardérů je dosažení nižší hořlavosti elektrolytů, snížení vybíjecích kapacit a počtu nabíjecích cyklů článku.

4.1 Klasifikace retardérů hoření

Jedno z prvních rozdělení retardérů je dle způsobu interakce se základním materiálem. Jsou to aditivní a reaktivní retardéry.

Aditivní (přidávané) retardéry jsou obsaženy přímo v látce, ale nejsou s ní přímo spojeny na molekulární úrovni. Obvykle se přidávají do materiálu v konečných fázích výroby, eventuálně po ukončení výroby základního materiálu. Tento typ retardérů je nezávislý na základním materiálu a jejich účinek je zpravidla fyzikální povahy. Aktivace aditivních retardérů probíhá buď při zvýšené teplotě, nebo v přítomnosti plamenu. Výhoda oproti reaktivním retardérům spočívá v tom, že nedochází k zásadnímu ovlivnění výsledných vlastností materiálu. Mezi nevýhody patří nižší účinnost a riziko nehomogenního rozptýlení ve směsi, tedy nutnost použití většího množství retardéru [7], [16].

Reaktivní retardéry, na rozdíl od přidávaných retardérů, jsou spojeny na úrovni atomových vazeb se základním materiálem. Přidávání retardéru se uskutečňuje již při výrobě základního materiálu a stanou se tak jeho součástí. Hlavní výhody jsou vyšší účinnost a stabilita. Mezi nevýhody patří náročnější proces výroby a ovlivnění vlastností materiálu oproti aditivním retardérům [7], [16].

Další rozdělení retardérů je podle jejich složení, tj. obsahu charakteristických prvků nebo jejich skupin. Jsou to halogenované retardéry, retardéry na bázi fosforu, anorganické, retardéry na bázi boru, retardéry na bázi křemíku a jiné [2].

4.2 Použité retardéry hoření

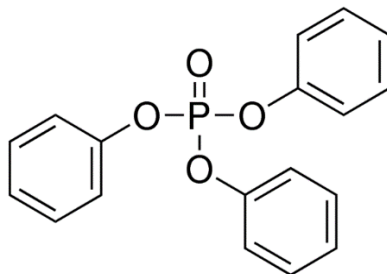
V gelových elektrolytech této diplomové práce jsme pro využití v lithno-iontových akumulátorech použili: triphenyl phosphate (TPP), triethyl phosphate (TEP), trimethyl phosphate (TMP) a tributyl phosphate (TBP). V tabulce 3.1 je uvedeny několik chemických vlastností pro charakterizaci a porovnání těchto látek mezi sebou.

Tab. 4.1: Vlastnosti použitých retardérů hoření

Název látky	Molární hmotnost [g/mol]	Teplota varu [°C]	Teplota tání [°C]	Hustota [g/ml]
TPP	326,28	244	48-50	1,184
TEP	182,15	215	-	1,072
TMP	140,07	197	-46	1,197
TBP	266,31	180-183	-79	0,979

4.2.1 Triphenyl phosphate – TPP

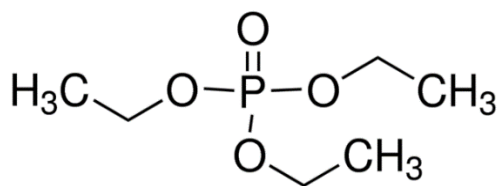
Triphenyl phosphate je organická sloučenina, která má chemický vzorec $(OC_6H_5)_3PO$. Molekulární hmotnost této látky je 326,28 g/mol. TPP se používá jako plastifikátor. Další oblastí jeho využití je jako retardér hoření pro různé materiály, např. pro elektronové zařízení a lepidla. Retardér hoření TPP byl poprvé využit v době termického rozpadu [27], [28]. Na obrázku 4.1 je uvedena struktura molekuly triphenyl phosphatu.



Obr. 4.1: Struktura molekuly - triphenyl phosphate [28]

4.2.2 Triethyl phosphate – TEP

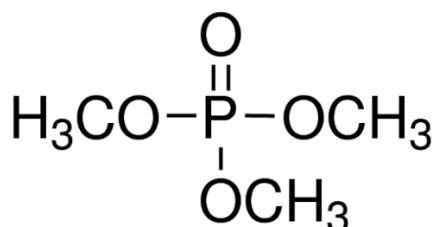
Triethyl phosphate je bezbarevná sloučenina, která má chemickou vzorec $(C_2H_5O)_3PO$. Obrázek 4.2 znázorňuje strukturu molekuly triethyl phosphatu. Látka TEP má molekulární hmotnost 182,15 g/mol. Základní použití je jako průmyslový katalyzátor, anebo jako modifikátor polymerové smoly (plastifikátor). V menší míře se používá jako organické rozpouštědlo, retardér hoření, stabilizátor pro peroxidy nebo pro výrobu gumových či plastových produktů. TEP je také produktem při výrobě pesticidů [24], [25].



Obr. 4.2: Struktura molekuly – triethyl phosphate [24]

4.2.3 Trimethyl phosphate – TMP

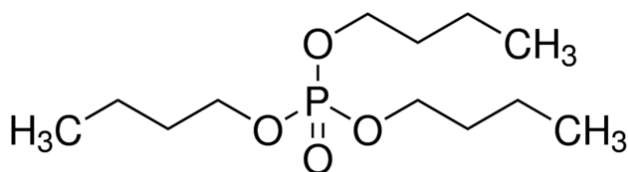
Trimethyl phosphate je éter kyseliny fosforové, který má chemické složení $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$. Je to bezbarvá tekutina využívající se k výrobě jiných sloučenin. Na obrázku 4.3 je uvedena struktura molekuly TMP, jejíž molekulární hmotnost je 140,07 g/mol. TMP se používá jako rozpouštědlo pro aromatické halogeny nebo při výrobě pesticidů či farmaceutických preparátů. Dalším použitím je tedy jako retardér hoření [20], [21].



Obr. 4.3: Struktura molekuly – trimethyl phosphate [20]

4.2.4 Tributyl phosphate – TBP

Tributyl phosphate se používá v procesu těžby a zpracování topiva jako plastifikátor. Tato látka je obecně organickou sloučeninou fosforu či složitý éter kyseliny fosforové. Molekulární hmotnost TBP odpovídá hodnotě 266,31 g/mol. Struktura této molekuly je znázorněna na obr. 4.4 a její chemický vzorec je $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$. TBP je bezbarvý, bez zápachu. Oblast použití je jako rozpouštědlo syntetických smol, lepidel, koncentrátů apod. Pro něj škodlivým účinkem může být okolní prostředí [12], [31], [32].



Obr. 4.4: Struktura molekuly – tributyl phosphate [31]

5 PRAKTICKÁ ČÁST

V této části semestrální práce bude popsáno, jaké chemické složení bylo použito pro přípravu gelových polymerních elektrolytů, tzn. které chemické látky byly použity, technologický postup pro přípravu vzorků a polymerace. Jsou zde popsány také použité analýzy pro vyhodnocení výsledků a měřicí metody pro hodnocení fyzikálních vlastností gelu.

5.1 Použité přístroje a zařízení

Pro přípravu všech gelových polymerních elektrolytů a měření jejich vlastností byly použity následující přístroje a zařízení:

- Vodivostní cela
- Glove Box Labmaster SP, firma M Braun
- Analytické váhy s krytím proti proudění vzduchu, rozsah vážení 120 g
- Pipety a mikropipety s nastavením objemu, firma Bionit
- Laboratorní míchačky, magnetické míchatka
- Laboratorní sušárna s možností nastavení pracovní teploty, firma Memmert
- Medicínské ihly a stříkačky pro přípravu formy
- Polarizační forma (sklo – teflon – silikon – fólie – sklo)
- Polymerizační skříň s UV zářením
- Mikrometr SOMET, rozsah měření 0-25 mm pro měření tloušťky vzorku

5.2 Chemické složení GPE

Gelové polymerní elektrolyty se skládají z dvou různých složek. Jsou to polymerní a vodivostní složky. Vodivostní složku tvoří nějaké kapalné elektrolyty, polymerní složku tvoří polymer na bázi methylmetakrylátu. Aby modifikovat a tím zlepšit chemické, fyzikální, elektické, elektrotechnické vlastnosti je další možnost přidat do gelu jiné chemické látky. Mohou to být iontové kapaliny, nanočástice anebo retardéry hoření.

V průběhu této práce pro přípravu a vytvoření gelu byly použity následující chemikálie v různém množství:

- sůl LiPF_6 – lithium hexafluorophosphate
- rozpouštědlo EC:DEC – ethylen karbonát: diethyl karbonát
- monomer MMA – methylmetakrylát
- síťovací činidlo EDMA – ethylenglykol dimethakrylát
- iniciátor UV polymerace BEE – benzoin ethyl ether

LiPF_6 je anorganická sloučenina, která je využívána v některých chemických generátorech kyslíku. Je bílé barvy a existuje ve formě krystalického prášku. LiPF_6 je snadno rozpustný v organických rozpouštědlech. Molární hmotnost je 151,905 g/mol, hustota je 1,5 g/cm³ [29].

Vybrané rozpouštědlo se skládá ze dvou složek, které je v hmotnostním poměru 1:1. Jedná se o ethylen karbonát a diethyl karbonát. Ethylen karbonát je organická sloučenina s chemickým složením $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$. Skládá se s kyseliny uhličitě a karbonátového esteru ethylenglykolu. Při pokojové teplotě (25 °C) je ethylenkarbonát průhledná krystalická pevná látka bez zápachu. V kapalném stavu (při zahřátí na teplotu tání 34-37 °C) je to bezbarvá kapalina, která nemá zápach. Molární hmotnost je 88,06 g/mol a hustota 1,3210 g/cm³ [23]. Diethyl karbonát je uhličitánový ester kyseliny unličitě a ethanolu s chemickým složením $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Při pokojové teplotě (25 °C) je diethyl karbonát čirá kapalina s nízkým bodem vzplanutí. Molární hmotnost diethyl karbonátu je 118,13 g/mol, hustota je 0,975 g/cm³ [34].

Methylmethakrylát je látka využitá jako monomer. Jedná se o organickou sloučeninu s chemickým složením $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Tento bezbarevný roztok slouží k výrobě polymethyl metakrylátu (PMMA). Molární hmotnost je 100,12 g/mol, hustota je 0,94 g/cm³ [22].

Jako síťovací činidlo byl použit ethylenglykol dimethakrylát. Ethylenglykol dimethakrylát (EDMA) je bezbarvá kapalina. Při použití s methylmetakrylátem po procesu polymerace se látka jeví jako gel, což je vytvořeno již při relativně malých koncentracích. Vyskytuje se v protetických, syntetických materiálech a syntetických lepidlech pro lepení keramiky, anebo plastických hmotách. Molární hmotnost je 198,22 g/mol, hustota je 1,051 g/cm³ [33].

Benzoin ethyl ether (BEE) je použit jako iniciátor UV polymerace. Tato látka vypadá jako bílý prášek a hodnota molární hmotnosti je 240,30 g/mol, hustota je 1,083 g/cm³ [30].

5.3 Příprava vzorků gelových elektrolytů

Úkolem této semestrální práce bylo připravit různé vzorky gelových elektrolytů a změřit hodnoty elektrické vodivosti, potenciálových oken, odporu a další mechanické vlastnosti. Vzorkem rozumíme malý kruhový tvar gelového elektrolytu o poloměru 16 mm, který byl připraven vyseknutím z celkové plochy gelu, přičemž každý vzorek měl různé chemické složení.

Příprava všech vzorků probíhala v rukavicovém boxu napuštěném argonovou atmosférou, která je uvedena na obrázku 5.1.

Pro výrobu gelu byl použit následující technologický postup [16]:

- 1) Navážení pomocí analytických vah potřebného množství soli LiClO_4 a iniciátoru UV polymerace BEE do skleněné kádinky s magnetickým míchátkem.
- 2) Odměření pipetou určeného množství každého roztoku (postupně dodat do skleněné nádoby propylen karbonát, dále methyl metakrylát a na závěr ethylenglykol dimethakrylát).



Obr. 5.1: Rukavicový box napuštěný argonem

- 3) Všechny navážené a odměřené chemikálie uzavřít do skleněné kádinky a položit na magnetické míchadlo, kde dojde k dokonalému rozpuštění látek (nechat rozpouštět po dobu 10-20 min).
- 4) Předpřipravený roztok opatrně vstříkneme do formy pomocí injekční stříkačky. Forma má čtvercový tvar a skládá se z několika částí: sklo, teflonová podložka, vymezovací silikon, který tvoří celkovou plochu a tloušťku budoucího gelu, průhledná fólie a druhé sklo. Ukázka formy je znázorněna na obrázku 5.2. Všechny vrstvy formy musí být stísněny mezi sebou, pro dobré utěsnění vrstev je forma fixována několika svorkami. Fixace je důležitá kvůli tomu, aby roztok nevytékal z formy.



Obr. 5.2: Forma pro přípravu gelových vzorků

- 5) Umístění formy do polymerační komory s UV zářením. Zde se nechá roztok polymerizovat cca 50-60 min. Fotografie komory je uvedena na obrázku 5.3.



Obr. 5.3: Přístroj s UV zářením

- 6) Po skončení polymerace se forma vyjme z komory a následně se v rukavicovém boxu rozebere.
- 7) Po rozebrání formy se opatrně vysekné výsečnickem kroužek gelu o poloměru 16 39mm z celkové plochy a oddělí se skalpelem. Pro další výpočty je nezbytné si zaznamenat tloušťku výsledného vzorku pomocí mikrometru.
- 8) Výsledný vzorek se vloží do připravené elektrochemické testovací cely, která je znázorněna na obrázku 5.4.
- 9) Cella se připojí do měřicího systému mezi dvě elektrody a spustí se konkrétní analýzy – PEIS (elektická vodivost), LVS (potencialové okno).



Obr. 5.4: Jednotlivé díly testovací cely

5.4 Výpočet množství chemikálie

Kromě správného technologického postupu pro přípravu gelových polymerních elektrolytů je důležité správně vypočítat množství každé chemikálie, aby bylo dosaženo dobrého vzorku. V této kapitole je ukázka výpočtu jednoho vzorku.

Pro výpočet hmotnosti a množství LiPF_6 byl použit následující vzorek:

$$m = n \cdot M = c \cdot M \cdot V = \rho \cdot V \quad (5.1)$$

kde m je hmotnost látky [g], M je molární hmotnost [g/mol], c je koncentrace [M], V je objem roztoku [ml], n je počet molů [mol], ρ je hustota látky [g/cm³].

Všechny výpočty byly provedeny za podmínek, kdy koncentrace soli LiPF_6 je 0,5M v roztoku rozpouštědla. Použité rozpouštědlo EC:DEC je v hmotnostním poměru 1:1.

Pro výpočet je nutné si dohledat hustoty a molární hmotnosti všech použitých chemikálií. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Nejdříve se stanoví objem retardéru hoření v 2 ml roztoku rozpouštědla a soli LiPF_6 . Retardéry hoření se přidávají k roztoku v rozsahu 1% - 100%. Tento objem se vypočítá následujícím způsobem:

$$V[RH] = V[\text{roztok}] \cdot \frac{c}{100\%} \quad (5.2)$$

kde c je koncentrace retardéru hoření v roztoku rozpouštědla [%], $V[\text{roztok}]$ je objem roztoku 2 ml.

Na příklad po přidání 10% retardéru hoření k roztoku rozpouštědla je objem:

$$V[RH] = 2 \cdot 10 / 100 = 0,2 \text{ ml.}$$

Celkový objem roztoku je: $V[\text{cel}] = V[\text{roztok}] + V[RH] = 2 + 0,2 = 2,2 \text{ ml.}$

Hmotnost soli LiPF_6 se spočítá podle vzorce (4.1), kde $m[\text{g}]$ je hmotnost, $M[\text{g/mol}]$ je molární hmotnost látky, $c[\text{mol}]$ je koncentrace, a $V[\text{ml}]$ je celkový objem roztoku.

$$m[\text{LiPF}_6] = 151,91 \cdot 0,5 \cdot 0,0022 = 0,1671 \text{ g.}$$

Tab. 5.1: Hustoty a molární hmotnosti použitých chemikálií [29], [23], [34], [33], [30], [22]

Chemikálie	Hustota ρ [g/cm ³]	Molární hmotnost M [g/cm ³]
LiPF_6	151,91	1,5
EC	88,06	1,32
DEC	118,13	0,975
MMA	0,94	100,121
BEE	1,083	240,3
EDMA	1,051	198,22

Abychom zjistili objem soli v roztoku, je nutné použít vzorec (5.3):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (5.3)$$

kde V je objem [ml], m je hmotnost látky [g] a ρ odpovídá hustotě dané látky.

$$V[\text{LiPF}_6] = 0,1671/1,5 = 0,1114 \text{ ml}$$

Složení roztoku je tedy $V[\text{roztok}] = V[\text{cel}] - V[\text{LiPF}_6] = 2,2 - 0,1114 = 2,0886 \text{ ml}$.

$$V[\text{roztok}] = V[\text{EC}] + V[\text{DEC}] + V[\text{RH}].$$

$$V[\text{rozpouš}] = V[\text{roztok}]/(40+54,15) = 0,02016 \text{ ml}$$

$$V[\text{EC}] = V[\text{rozpouš}] \cdot 54,15 = 1,0916 \text{ ml}$$

$$m[\text{EC}] = V \cdot \rho = 1,0916 \cdot 1,32 = 1,4409 \text{ g}$$

$$n[\text{EC}] = \frac{m}{M} = 1,4409/88,06 = 0,01636 \text{ mol}$$

$$V[\text{DEC}] = V[\text{rozpouš}] \cdot 40 = 0,8064 \text{ ml}$$

$$m[\text{DEC}] = V \cdot \rho = 0,8064 \cdot 0,975 = 0,78624 \text{ g}$$

$$n[\text{DEC}] = m/M = 0,78624/118,13 = 0,00665 \text{ mol}$$

$$V[\text{rozpouš}] = V[\text{roztok}] \cdot 100/110 = 2,0886 \cdot 100/110 = 1,898 \text{ ml}$$

$$V[\text{RH}] = V[\text{rozpouš}] \cdot 10/110 = 1,898 \cdot 10/110 = 0,172 \text{ ml}$$

$n[\text{roztok}] = n[\text{EC}] + n[\text{DEC}] + n[\text{LiPF}_6] + n[\text{MMA}]$, kde $n[\text{LiPF}_6] = m/M = 0,1671/151,91 = 0,001099 \text{ mol}$, přičemž poměr MMA ve vodivostní složce roztoku je 80 mol%. To znamená, že koncentraci MMA lze vypočítat jako $n[\text{MMA}] = (n[\text{EC}] + n[\text{DEC}] + n[\text{LiPF}_6]) \cdot 20/80 = 0,006027 \text{ mol}$ v roztoku.

$$m[\text{MMA}] = n \cdot M = 0,006027 \cdot 100,121 = 0,603 \text{ g}$$

$$V[\text{MMA}] = m/\rho = 0,603/0,94 = 0,650 \text{ ml}$$

Pak koncentrace roztoku je složena jako $n[\text{roztok}] = n[\text{MMA}] + n[\text{BEE}] + n[\text{EDMA}] = 0,006027 \text{ mol}$, což je 95,5% ve vodivostní složce, poměr BEE v této vodivostní složce je 3,5% a poměr EDMA je 1%.

Proto $n[\text{BEE}] = 0,006027 \cdot 3,5/95,5 = 0,0002208 \text{ mol}$ a $n[\text{EDMA}] = 0,006027 \cdot 1/95,5 = 0,0000631 \text{ mol}$.

$$m[\text{BEE}] = n \cdot M = 0,0002208 \cdot 240,3 = 0,05306 \text{ g}$$

$$V[\text{BEE}] = m/\rho = 0,05306/1,083 = 0,04899 \text{ ml}$$

$$m[\text{EDMA}] = n \cdot M = 0,0000631 \cdot 198,22 = 0,01251 \text{ g}$$

$$V[\text{EDMA}] = m/\rho = 0,01251/1,051 = 0,0119 \text{ ml}$$

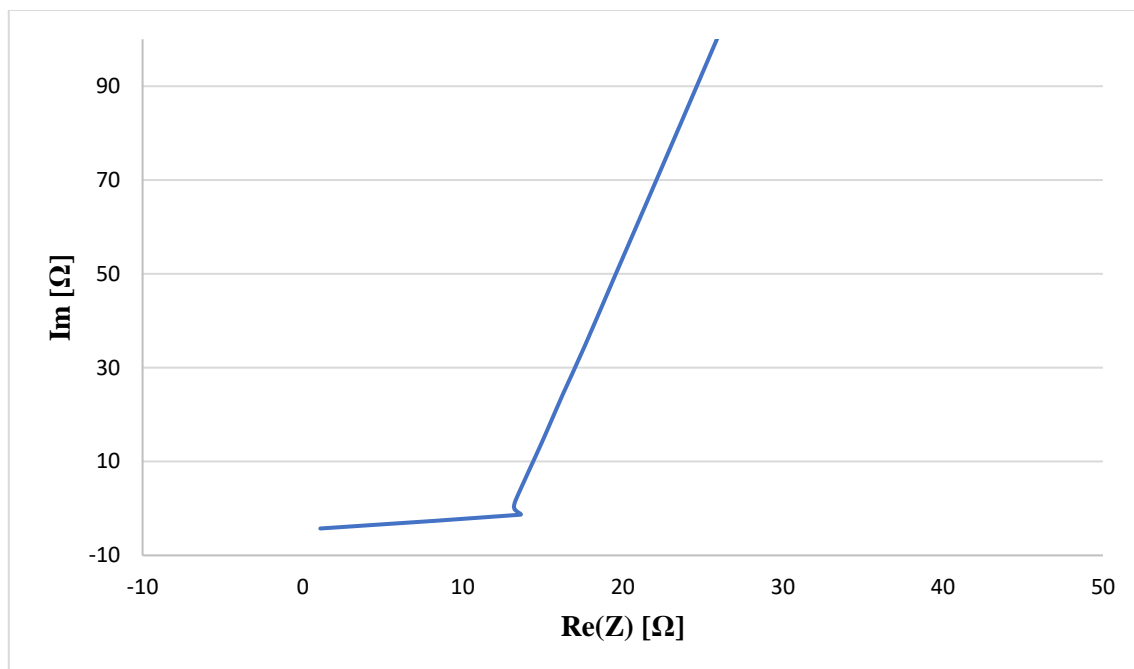
5.5 Vyhodnocení a měření elektrické vodivosti

Pro měření elektrické vodivosti gelových polymerních elektrolytů byla použita metoda impedanční spektroskopie. Připravené vzorky byly vloženy do vodivostní cely. Práce s gelem probíhala v rukavicovém boxu napuštěném argonem. Následujícím krokem bylo připojení testovací cely na potenciostat VSP, který byl ovládán pomocí programu EC-lab Software [16].

Pro měření elektrické vodivosti byla zvolena metoda PEIS-Potencio Electrochemical

Impedance Spectroscopy. Jako operační režim byl nastaven režim „Single Sine“ s amplitudou 10 mV a frekvenčním rozsahem 1 MHz – 10 mHz.

Výsledkem každého měření byl graf Nyquistovy impedance, který popisuje závislost imaginární složky komplexního čísla na reálné složce pro zvolený frekvenční rozsah. Tento graf je znázorněn na obrázku 5.5.



Obr. 5.5: Detailní znázornění závislosti reálné složky na imaginární složce komplexní rezistivity

Z tohoto grafu byla následně určena hodnota odporu R jako hodnota reálné složky impedance na osy x v místě, kde je regresní přímka. Měrná elektrická vodivost byla vypočítána na základě naměřeného odporu R pomocí vzorku (5.4):

$$\gamma = \frac{d}{R \cdot \pi \cdot S} \quad (5.4)$$

kde d je průměr vzorku [mm], S je plocha vzorku [mm²], R je odpor [Ω].

5.6 Vyhodnocení a měření potenciálového okna

Pro měření hodnot potenciálového okna byla použita metoda cyklické voltametrie v programu EC-Lab. Měření probíhalo pomocí softwaru LVS. Rozsah potenciálu byl nastaven od 0 V do 5,1 V s krokem 3 mV.s⁻¹.

5.7 Experimentální výsledky

Z látek, které byly podrobně popsány ve výše uvedených kapitolách, byly připraveny vzorky, které měly různé chemické složení. U všech vzorků byly zkoumány elektrické a elektrochemické vlastnosti. Dosud byla příprava vzorků zaměřena na hledání gelu s hodnotami elektrické vodivosti kolem 3-5 mS/cm a s nízkým potenciálovým oknem.

Všechny vzorky byly připraveny ve stejném chemickém složení s koncentrací soli 0,5 mol/l, molárním podílem MMA 20 mol%, molárním podílem EDMA 3,5 mol% a molárním podílem BEE 1 mol% k MMA. Vzorky se od sebe liší druhem retardéru a jejím procentuálním objemem v roztoku gelového elektrolytu.

V laboratorní místnosti na ústavu elektrotechnologie byly měřeny všechny vzorky gelu pomocí potenciostátu BioLogic a výsledky vyhodnoceny programem EC-Lab. Příprava gelových polymerních elektrolytů a veškerá práce byla provedena v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou. Každý vzorek gelu byl vložen do kovové cely pod komerčním názvem El-cell, následně připojen pomocí dvou vodičů k potenciostátu a byly změřeny elektrické a elektrochemické vlastnosti (měrná elektrická vodivost a potenciálové okno).

5.7.1 Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přídavkem TEP

Všechny vzorky byly stejného chemického složení. Množství chemikálií se měnilo v závislosti na procentuálním objemu přidávaného retardéru TEP.

V tabulce 5.2 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti vzorků s různým procentuálním objemem TEP.

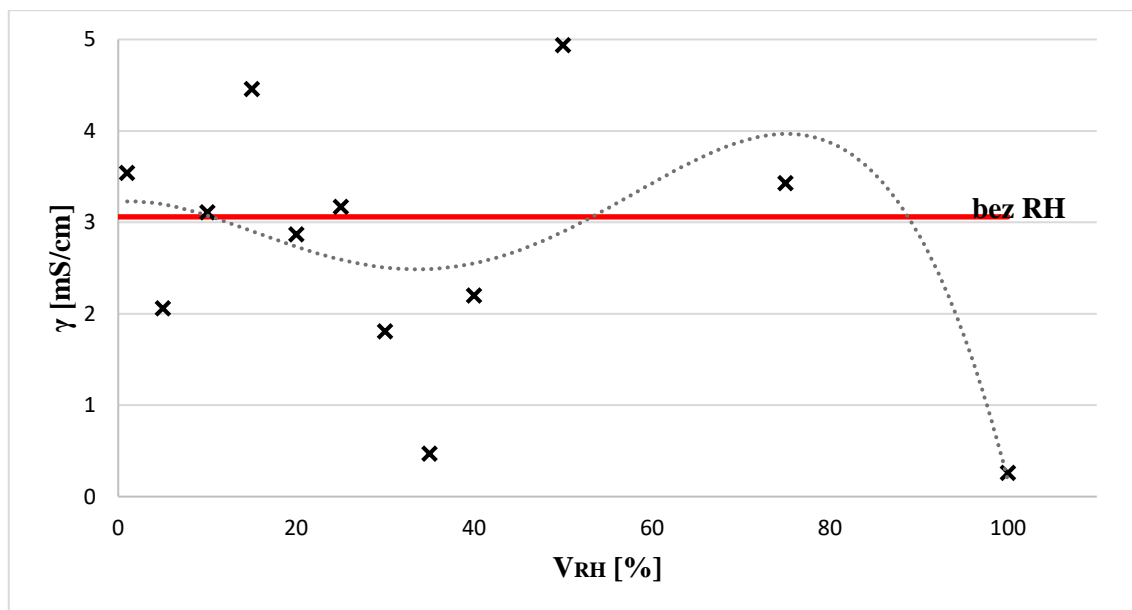
Z tabulky č. 5.2 je sestaven graf (obrázek 5.6) a zobrazuje závislost elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření v připraveném vzorku. Z tohoto grafu lze vidět, že u vzorků s procentuálním objemem TEP 30% a 100% měrná elektrická vodivost dosáhla velmi nízkých hodnot.

Tab. 5.2: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TEP

Procentuální objem TEP [%]	Chemikálie	Množství	Vlastnosti	γ [mS/cm]
1	LiPF ₆	0,1534 g	průhledný, adhezivní, mírně trhavý, dobrá manipulace	3,54
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,595 ml		
	EDMA	38,6 μ l		
	BEE	0,0141 g		
	TEP	18,9 μ l		
5	LiPF ₆	0,1519 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, dobrá manipulace	2,06
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,684 ml		
	EDMA	40,4 μ l		
	BEE	0,0147 g		
	TEP	94,9 μ l		
10	LiPF ₆	0,1671 g	průhledný, adhezivní, mírně trhavý, špatná manipulace	3,11
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,657 ml		
	EDMA	42,6 μ l		
	BEE	0,0155 g		
	TEP	0,189 ml		

15	LiPF ₆	0,1747 g	průhledný, neadhezivní, elastický, mírně trhavý, dobrá manipulace	4,46
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,637 ml		
	EDMA	41,4 µl		
	BEE	0,0151 g		
	TEP	0,285 ml		
20	LiPF ₆	0,1823 g	průhledný, mírně adhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	2,87
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,653 ml		
	EDMA	42,4 µl		
	BEE	0,0154 g		
	TEP	0,380 ml		
25	LiPF ₆	0,1898 g	průhledný, mírně adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace,	3,17
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,669 ml		
	EDMA	43,4 µl		
	BEE	0,0158 g		
	TEP	0,474 ml		
30	LiPF ₆	0,1975 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	1,81
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,686 ml		
	EDMA	44,4 µl		
	BEE	0,0162 g		
	TEP	0,570 ml		
35	LiPF ₆	0,2051 g	průhledný, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	0,47
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,702 ml		
	EDMA	45,6 µl		
	BEE	0,0166 g		
	TEP	0,664ml		
40	LiPF ₆	0,2127 g	průhledný, mírně adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	2,20
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,718 ml		
	EDMA	46,6 µl		
	BEE	0,0170 g		
	TEP	0,759 ml		
50	LiPF ₆	0,2278 g	Průhledný, mírně adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	4,94
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,751 ml		
	EDMA	48,6 µl		
	BEE	0,0177 g		
	TEP	0,949 ml		
75	LiPF ₆	0,2658 g	průhledný, mokrá, mírně trhavý, adhezivní, špatná manipulace	3,43
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,832 ml		
	EDMA	53,8 µl		
	BEE	0,0196 g		
	TEP	1,424 ml		

100	LiPF ₆	0,3038 g	průhledný, adhezivní, špatná manipulace, trhavý	0,26
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,913 ml		
	EDMA	59,2 μ l		
	BEE	0,0216 g		
	TEP	1,899 ml		



Obr. 5.6: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TEP

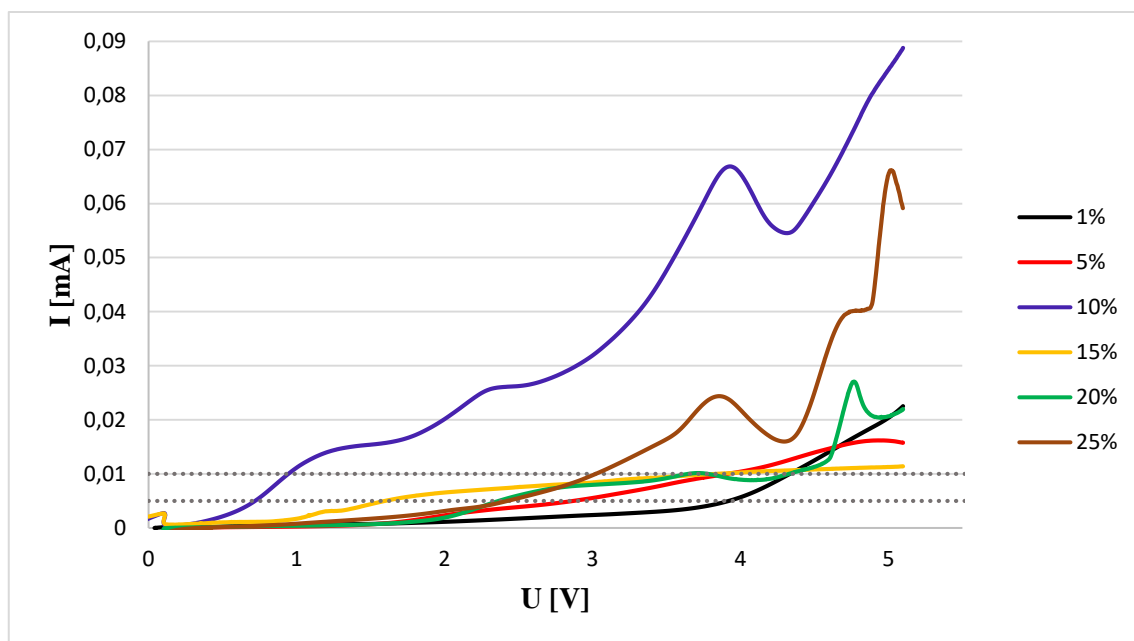
V tabulce 5.3 jsou uvedeny hodnoty potenciálových oken u vzorků, které byly připraveny s různým procentuálním objemem TEP.

Tab. 5.3: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TEP

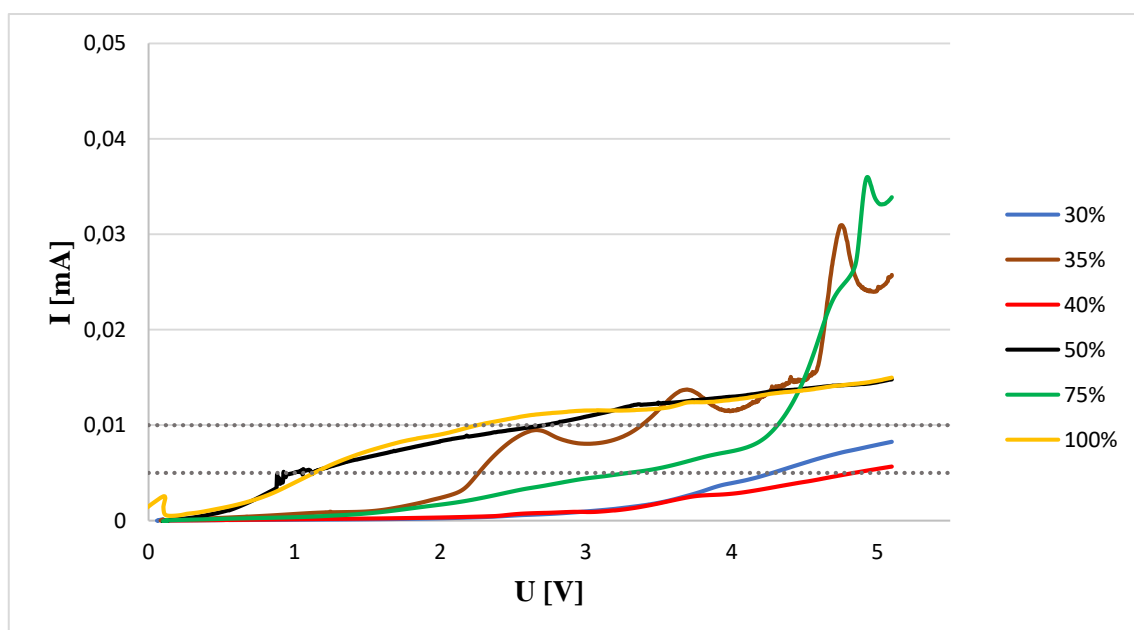
Procentuální objem TEP [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 μ A	10 μ A
1	3,91	4,33
5	2,86	3,91
10	0,72	0,94
15	1,59	3,83
20	2,36	3,64
25	2,42	3,02
30	4,27	-
35	2,26	3,38

40	-	-
50	0,99	2,71
75	3,28	4,31
100	1,13	2,25

Na obrázcích 5.7 a 5.8 jsou potenciálová okna všech vzorků, které se od sebe liší různým procentuálním objemem TEP. Šedé tečkované linie ukazují hranice potenciálového okna v hodnotách od 5 μ A (spodní hranice) do 10 μ A (horní hranice).



Obr. 5.7: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TEP



Obr. 5.8: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TEP

5.7.2 Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přídavkem TMP

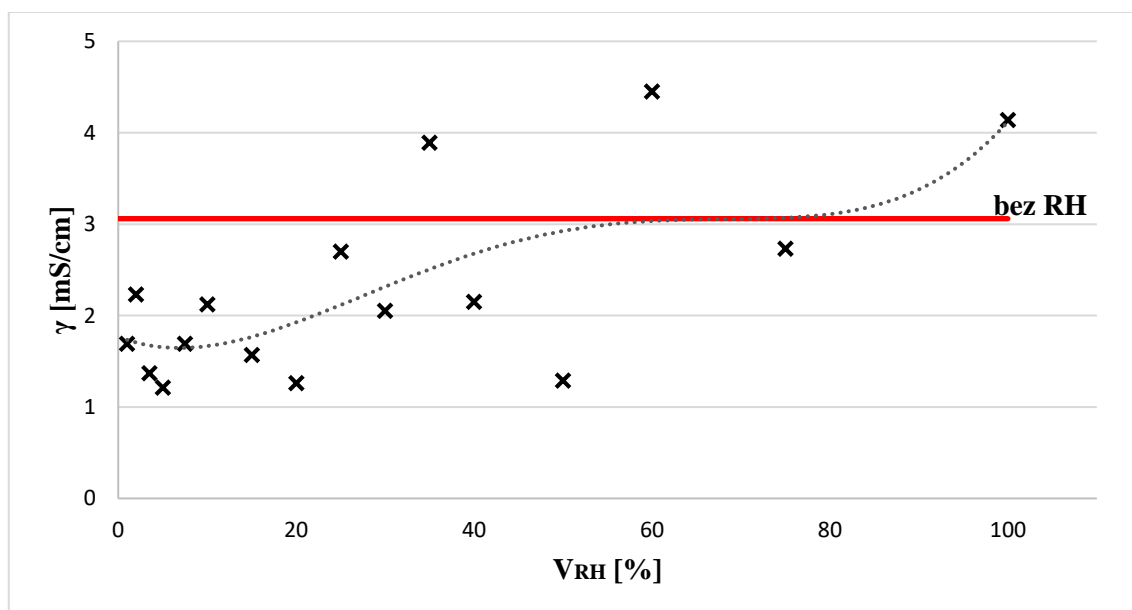
V tabulce 5.4 jsou uvedeny hodnoty měrné elektrické vodivosti pro vzorky s různým přídavkem TMP.

Tab. 5.4: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TMP

Procentuální objem TMP [%]	Chemikálie	Množství	Vlastnosti	Elektrická vodivost γ [mS/cm]
1	LiPF ₆	0,1534 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,69
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,593 ml		
	EDMA	38,4 μ l		
	BEE	0,0140 g		
	TMP	18,9 μ l		
2	LiPF ₆	0,1549 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	2,23
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,598 ml		
	EDMA	38,8 μ l		
	BEE	0,0141 g		
	TMP	38,0 μ l		
3,5	LiPF ₆	0,1572 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,37
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,605 ml		
	EDMA	39,2 μ l		
	BEE	0,0143 g		
	TMP	66,4 μ l		
5	LiPF ₆	0,1595 g	průhledný, elastický, neadhezivní, netrhavý, dobrá manipulace	1,21
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,612 ml		
	EDMA	39,6 μ l		
	BEE	0,0144 g		
	TMP	95,0 μ l		
7,5	LiPF ₆	0,1595 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,69
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,612 ml		
	EDMA	39,6 μ l		
	BEE	0,0144 g		
	TMP	95,0 μ l		
10	LiPF ₆	0,1671 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	2,12
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,634 ml		
	EDMA	41,0 μ l		
	BEE	0,0150 g		
	TMP	0,190 ml		

15	LiPF ₆	0,1747 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,57
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,657 ml		
	EDMA	42,6 µl		
	BEE	0,0155 g		
	TMP	0,285 ml		
20	LiPF ₆	0,1823 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	1,26
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,680 ml		
	EDMA	44,0 µl		
	BEE	0,0161 g		
	TMP	0,380 ml		
25	LiPF ₆	0,1899 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	2,70
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,703 ml		
	EDMA	45,6 µl		
	BEE	0,0166 g		
	TMP	0,475 ml		
30	LiPF ₆	0,1975 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	2,05
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,726 ml		
	EDMA	47,1 µl		
	BEE	0,0172 g		
	TMP	0,570 ml		
35	LiPF ₆	0,2051 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	3,89
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,749 ml		
	EDMA	48,6 µl		
	BEE	0,0177 g		
	TMP	0,665 ml		
40	LiPF ₆	0,2127 g	průhledný, neadhezivní, mírně trhavý, dobrá manipulace	2,15
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,772 ml		
	EDMA	50,1 µl		
	BEE	0,0182 g		
	TMP	0,759 ml		
50	LiPF ₆	0,2279 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,29
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,818 ml		
	EDMA	53,1 µl		
	BEE	0,0193 g		
	TMP	0,949 ml		
60	LiPF ₆	0,2431 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	4,45
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,864 ml		
	EDMA	56,1 µl		
	BEE	0,0204 g		
	TMP	1,139 ml		

75	LiPF ₆	0,2658 g	průhledný, neadhezivní, mírně trhavý, elastický, dobrá manipulace	2,73
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,933 ml		
	EDMA	60,5 μ l		
	BEE	0,0220 g		
	TMP	1,424 ml		
100	LiPF ₆	0,3038 g	průhledný, adhezivní, trhavý, špatná manipulace	4,14
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	1,047 ml		
	EDMA	68,0 μ l		
	BEE	0,0247 g		
	TMP	1,899 ml		



Obr. 5.9: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TMP

Na obrázku 5.9 je znázorněn graf, který byl sestaven z výše uvedené tabulky č. 5.4. Graf představuje závislost naměřených hodnot elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TMP.

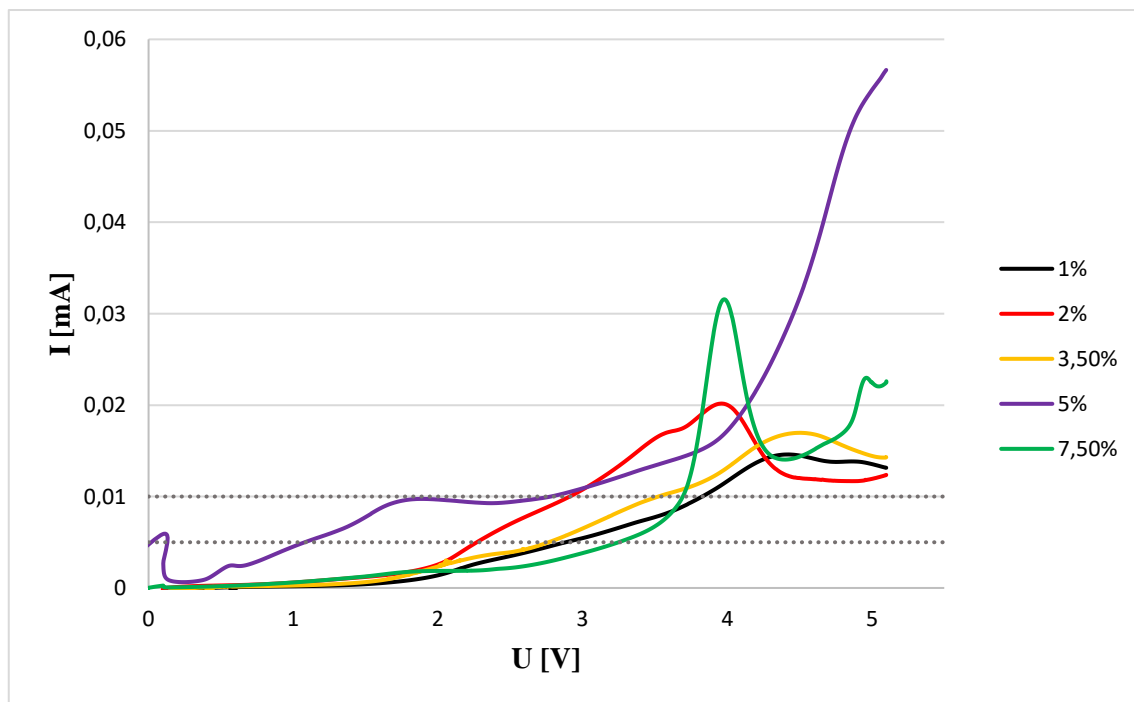
Potenciálová okna vzorků gelových elektrolytů s přidavkem TMP jsou uvedeny v tabulce 5.5.

Tab. 5.5: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TMP

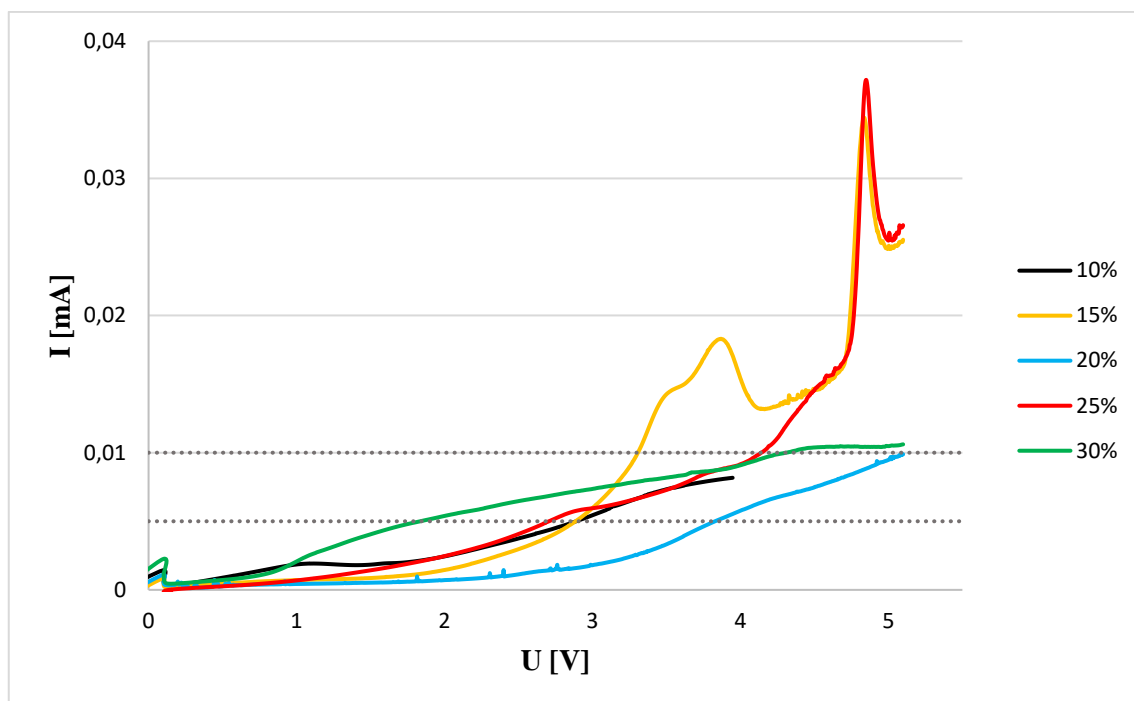
Procentuální objem TMP [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 μ A	10 μ A
1	2,88	3,82
2	2,26	2,91
3,5	2,76	3,52

5	1,08	2,78
7,5	3,24	3,69
10	2,88	-
15	2,87	3,30
20	3,82	-
25	2,70	4,14
30	1,83	4,30
35	3,10	4,18
40	3,47	4,71
50	3,19	4,03
60	4,24	4,84
75	3,37	3,75
100	4,96	-

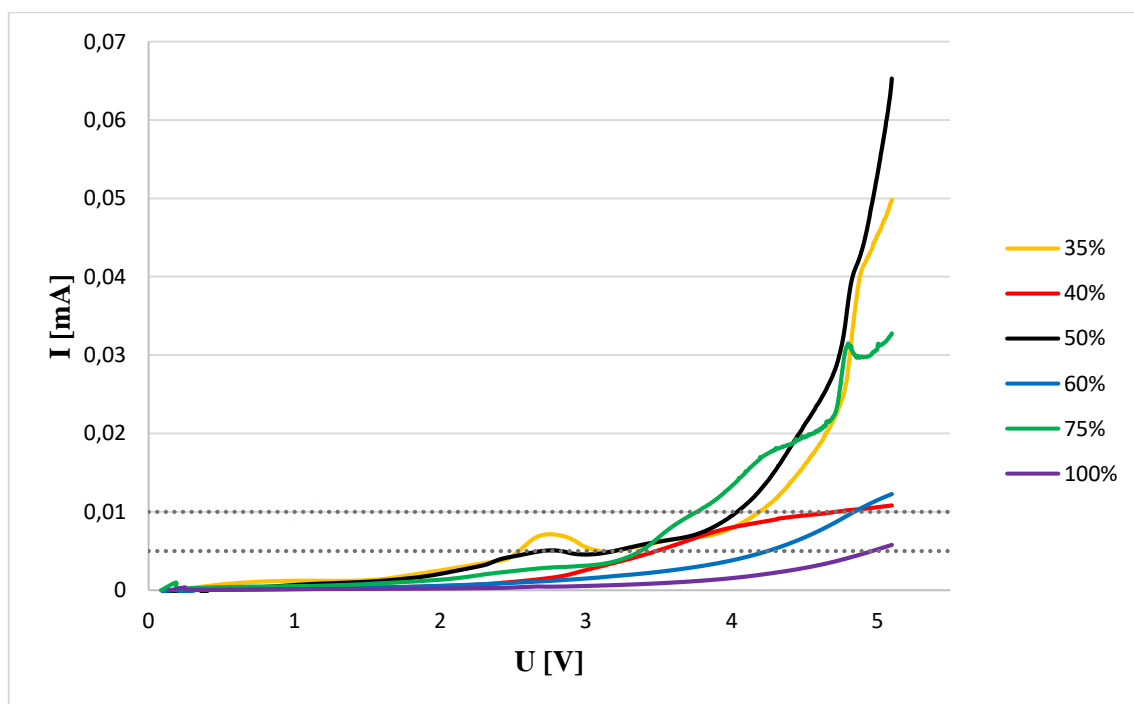
Na obrázcích 5.10, 5.11 a 5.12 jsou potenciálová okna všech vzorků, které se od sebe liší různým procentuálním objemem TMP. Obrázek 5.10 znázorňuje potenciálová okna vzorků s procentuálním objemem od 1% až 7,5%. Potenciálová okna vzorků, u kterých se objem přidávaného retardéru TMP mění od 10% do 30%, jsou uvedeny na obrázku 5.11. Na obrázku 5.12 jsou potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s procentuálním objemem TMP od 35% do 100%. Šedé tečkované linie ukazují hranice potenciálového okna v hodnotách od 5 μA (spodní hranice) do 10 μA (horní hranice).



Obr. 5.10: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidávkem TMP



Obr. 5.11: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TMP



Obr. 5.12: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TMP

5.7.3 Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přidavkem TBP

Tabulka 5.6 znázorňuje hodnoty měrné elektrické vodivosti vzorků gelu s přidavkem TBP.

Tab. 5.6: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TBP

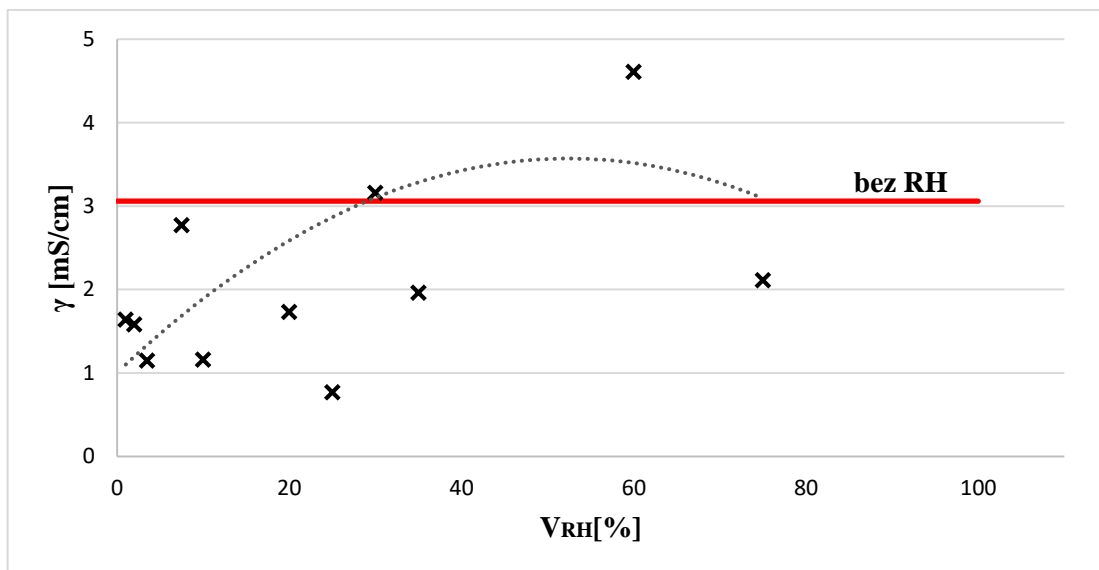
Procentuální objem TBP [%]	Chemikálie	Množství	Vlastnosti	Elektrická vodivost γ [mS/cm]
1	LiPF ₆	0,1534 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,64
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,591 ml		
	EDMA	38,3 μ l		
	BEE	0,0139 g		
	TBP	19,0 μ l		
2	LiPF ₆	0,1549 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	1,58
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,593 ml		
	EDMA	38,4 μ l		
	BEE	0,0140 g		
	TBP	38 μ l		
3,5	LiPF ₆	0,1572 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,15
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,596 ml		
	EDMA	38,6 μ l		
	BEE	0,0141 g		
	TBP	66,4 μ l		
7,5	LiPF ₆	0,1671 g	průhledný, mírně adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	2,77
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,610 ml		
	EDMA	39,6 μ l		
	BEE	0,0144 g		
	TBP	0,190 ml		
10	LiPF ₆	0,1747 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,16
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,620 ml		
	EDMA	39,6 μ l		
	BEE	0,0144 g		
	TBP	0,190 ml		
20	LiPF ₆	0,1823 g	průhledný, neadhezivní, mírně trhavý, elastický, dobrá manipulace	1,73
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,631 ml		
	EDMA	41,0 μ l		
	BEE	0,0149 g		
	TBP	0,380 ml		

25	LiPF ₆	0,1899 g	průhledný, mírně adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	0,77
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,642 ml		
	EDMA	41,6 µl		
	BEE	0,0152 g		
	TBP	0,475 ml		
30	LiPF ₆	0,1975 g	průhledný, adhezivní, elastický, mírně trhavý, dobrá manipulace	3,16
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,652 ml		
	EDMA	42,3 µl		
	BEE	0,0154 g		
	TBP	0,570 ml		
35	LiPF ₆	0,2051 g	průhledný, mírně adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,96
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,663 ml		
	EDMA	43,0 µl		
	BEE	0,0157 g		
	TBP	0,665 ml		
40	LiPF ₆	0,2127 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	6,45
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,674 ml		
	EDMA	43,7 µl		
	BEE	0,0159 g		
	TBP	0,759 ml		
60	LiPF ₆	0,2431 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	4,61
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,716 ml		
	EDMA	46,4 µl		
	BEE	0,0169 g		
	TBP	1,139 ml		
75	LiPF ₆	0,2658 g	průhledný, adhezivní, mokrá, elastický, mírně trhavý, dobrá manipulace	2,11
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,748 ml		
	EDMA	48,5 µl		
	BEE	0,0177 g		
	TBP	1,424 ml		

Z tabulky č. 5.6 je sestrojen graf (5.12) zobrazující grafickou závislost elektrické vodivosti na procentuálním objemu TBP.

V tabulce 5.7 je uvedeny hodnoty potenciálových oken u vzorků, které byly připraveny s různým procentuálním objemem TBP.

Vzorky s procentuálním objemem retardéru hoření TPP v rozmezí od 1% do 7,5% a 20% mají dobré mechanické a elastické vlastnosti charakteristické obecně pro gely. Jakožto, dobrá viskozita, adheze, elasticita a pružnost. U vzorků s procentuálním objemem v rozmezí od 25% do 60%, 10% dosáhlo k horší adheze, ale manipulace byla velmi dobrá. U vzorku s procentuálním objemem 75% byla horší adheze i manipulace.

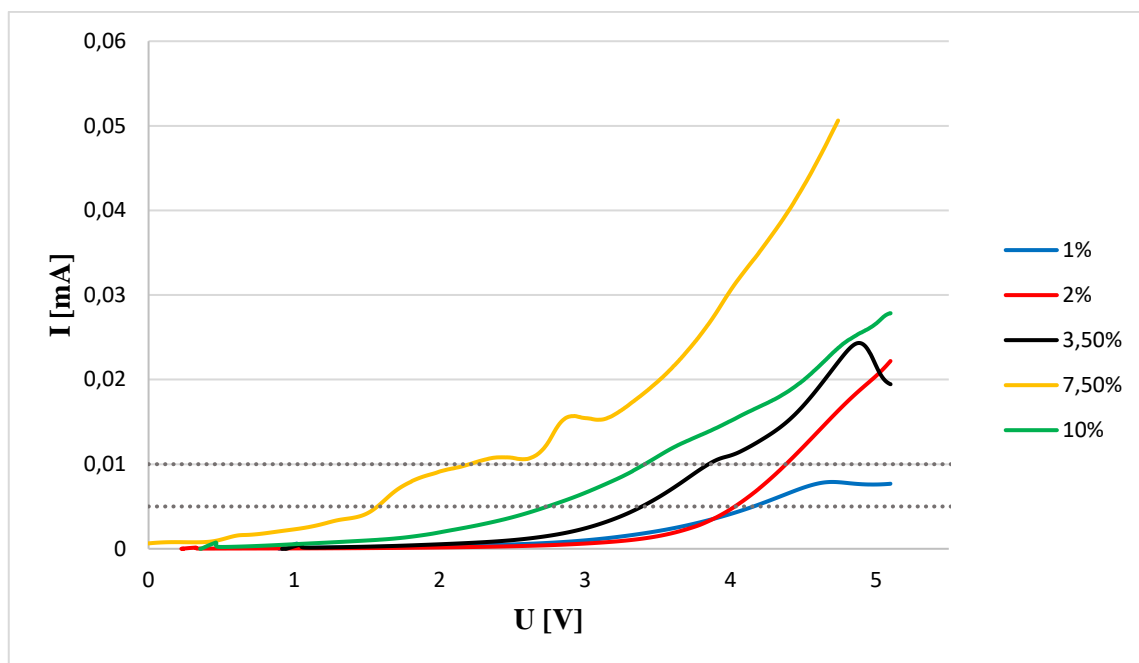


Obr. 5.13: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TBP

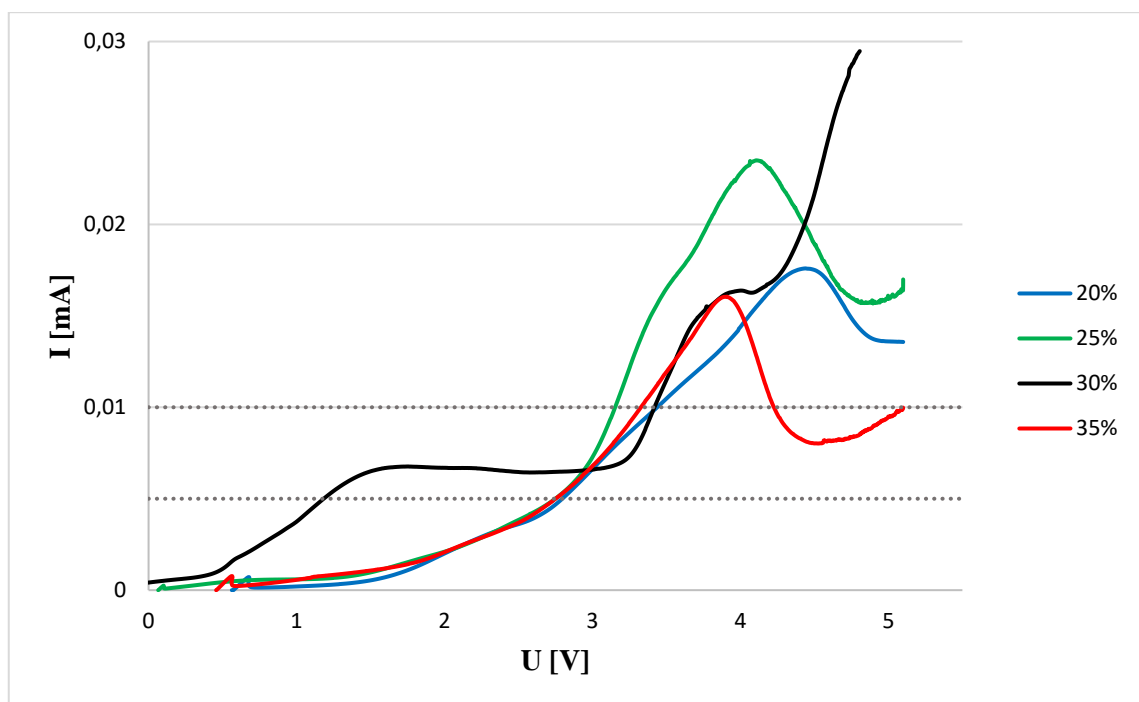
Tab. 5.7: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TBP

Procentuální objem TBP [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 μ A	10 μ A
1	4,15	-
2	4,03	4,37
3,5	3,39	3,84
7,5	1,57	2,20
10	2,74	3,41
20	2,79	3,43
25	2,74	3,15
30	1,18	3,42
35	2,75	3,32
40	1,44	2,01
60	-	-
75	3,23	4,89

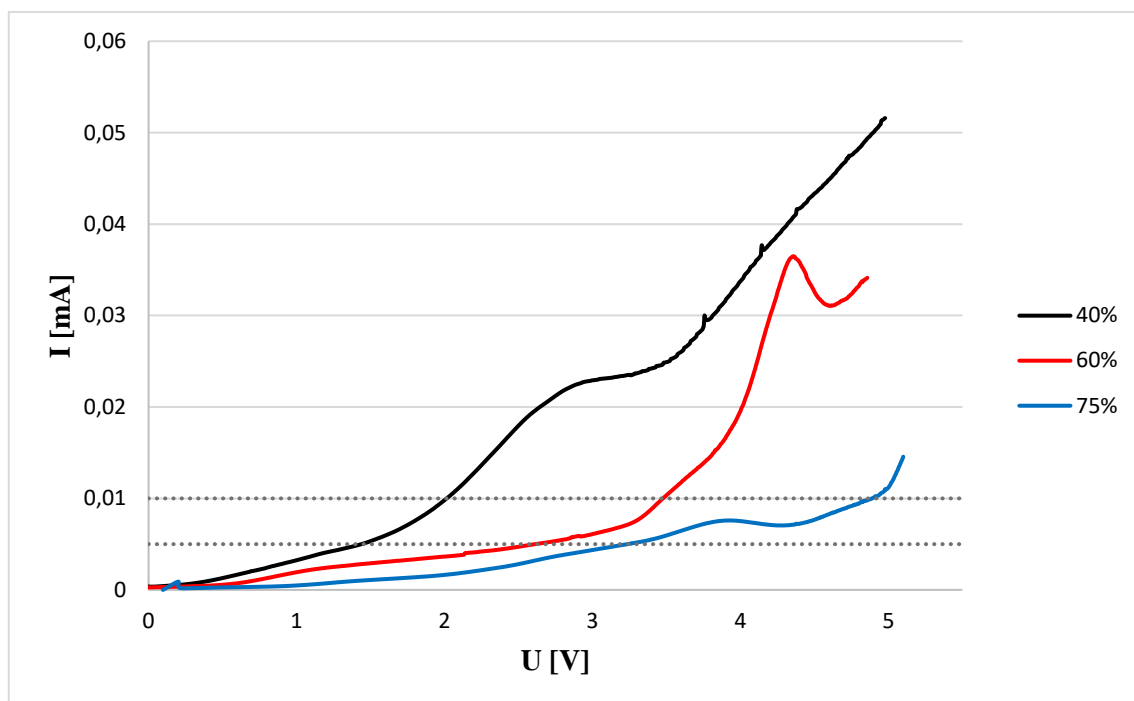
Na obrázcích 5.14, 5.15 a 5.16 jsou potenciálová okna všech vzorků, které se od sebe liší různým procentuálním objemem TBP. Obrázek 5.10 znázorňuje potenciálová okna vzorků s procentuálním objemem od 1% až 7,5%. Potenciálová okna vzorků, u kterých se objem přidávaného retardéru TBP mění od 10% do 30% jsou uvedeny na obrázku 5.11. Na obrázku 5.12 jsou potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s procentuálním objemem TBP od 35% do 100%. Šedé tečkované linie ukazují hranice potenciálového okna v hodnotách od 5 μ A (spodní hranice) do 10 μ A (horní hranice).



Obr. 5.14: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TBP



Obr. 5.15: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů d přidavkem TBP



Obr. 5.16: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TBP

5.7.4 Výsledky pro gelové polymerní elektrolyty s přídavkem TPP

Tabulka 5.8 znázorňuje hodnoty měrné elektrické vodivosti u gelových vzorků s přídavkem TPP.

Tab. 5.8: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TPP

Procentuální objem TPP [%]	Chemikálie	Množství	Vlastnosti	Elektrická vodivost γ [mS/cm]
1	LiPF ₆	0,1534 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	2,18
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,591 ml		
	EDMA	38,3 μ l		
	BEE	0,0139 g		
	TPP	19,0 μ l		
2	LiPF ₆	0,1549 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,84
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,593 ml		
	EDMA	38,4 μ l		
	BEE	0,0140 g		
	TPP	38,0 μ l		

3,5	LiPF ₆	0,1572 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	1,44
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,596 ml		
	EDMA	38,6 µl		
	BEE	0,0141 g		
	TPP	66,4 µl		
5	LiPF ₆	0,1595 g	průhledný, neadhezivní, , elastický, netrhavý, dobrá manipulace	2,24
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,599 ml		
	EDMA	38,8 µl		
	BEE	0,0141 g		
	TPP	95,0 µl		
7,5	LiPF ₆	0,1633 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	1,50
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,604 ml		
	EDMA	39,2 µl		
	BEE	0,0143 g		
	TPP	0,142 ml		
10	LiPF ₆	0,1671 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	2,21
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,609 ml		
	EDMA	39,6 µl		
	BEE	0,0144 g		
	TPP	0,190 ml		
15	LiPF ₆	0,1747 g	průhledný, neadhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,73
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,620 ml		
	EDMA	40,2 µl		
	BEE	0,0146 g		
	TPP	0,285 ml		
20	LiPF ₆	0,1823 g	průhledný, neadhezivní, mírně trhavý, elastický, dobrá manipulace	0,89
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,631 ml		
	EDMA	41,0 µl		
	BEE	0,0149 g		
	TPP	0,380 ml		
25	LiPF ₆	0,1899 g	průhledný, mírně adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,38
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,642 ml		
	EDMA	41,6 µl		
	BEE	0,0152 g		
	TPP	0,475 ml		
30	LiPF ₆	0,1975 g	průhledný, adhezivní, elastický, mírně trhavý, dobrá manipulace	1,66
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,652 ml		
	EDMA	42,3 µl		
	BEE	0,0154 g		
	TPP	0,570 ml		

35	LiPF ₆	0,2051 g	průhledný, neadhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	1,56
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,662 ml		
	EDMA	43,0 µl		
	BEE	0,0156 g		
	TPP	0,664 ml		
40	LiPF ₆	0,2127 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	2,12
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,674 ml		
	EDMA	43,7 µl		
	BEE	0,0159 g		
	TPP	0,759 ml		
50	LiPF ₆	0,2279 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	0,83
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,694 ml		
	EDMA	45,0 µl		
	BEE	0,0164 g		
	TPP	0,949 ml		
60	LiPF ₆	0,2431 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,47
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,715 ml		
	EDMA	46,4 µl		
	BEE	0,0169 g		
	TPP	1,139 ml		
75	LiPF ₆	0,2658 g	průhledný, adhezivní, elastický, netrhavý, dobrá manipulace	1,50
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,746 ml		
	EDMA	48,4 µl		
	BEE	0,0176 g		
	TPP	1,424 ml		
100	LiPF ₆	0,3038 g	průhledný, adhezivní, netrhavý, elastický, dobrá manipulace	1,01
	EC:DEC	1,898 ml		
	MMA	0,801 ml		
	EDMA	52,0 µl		
	BEE	0,0189 g		
	TPP	1,899 ml		

Z tabulky č. 5.8 je sestrojen graf, který uveden na obrázku 5.17.

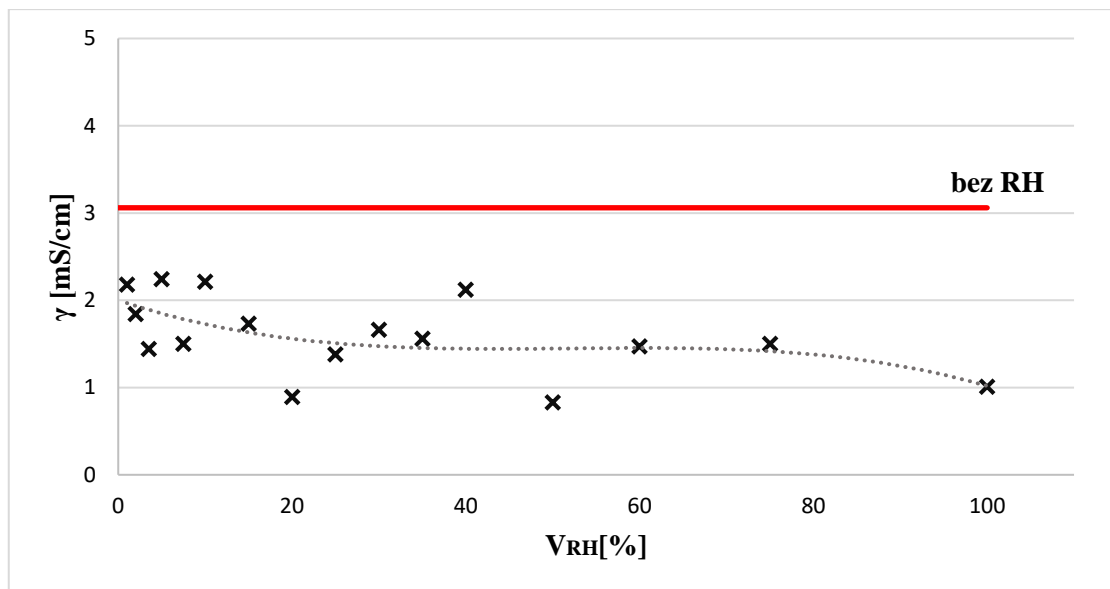
Z grafu lze vidět závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu TPP v gelových polymerních elektrolytech.

Vzorky s procentuálním objemem retardéru hoření TPP v rozmezí od 1% do 20% a mající dobré mechanické a elastické vlastnosti jsou obecně charakteristické pro gely. Stejně jako dobrá viskozita, adheze, elasticita a pružnost. U vzorků s procentuálním objemem v rozmezí od 25% do 100% dosáhlo k adheze, ale manipulace byla dobrá.

Hodnoty potenciálových oken u vzorků, ke kterým byl přidáván TPP s různým procentuálním objemem jsou uvedeny v tabulce 5.9.

Na obrázcích 5.18, 5.19 a 5.20 jsou potenciálová okna všech vzorků, které se od sebe liší různým procentuálním objemem TPP. Obrázek 5.10 znázorňuje potenciálová okna vzorků s procentuálním objemem od 1% až 7,5%. Potenciálová okna vzorků, u kterých

se objem přidávaného retardéru TPP mění od 10% do 30% jsou uvedeny na obrázku 5.11. Na obrázku 5.12 jsou potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s procentuálním objemem TMP od 35% do 100%. Šedé tečkované linie ukazují hranice potenciálového okna v hodnotách od 5 μA (spodní hranice) do 10 μA (horní hranice).

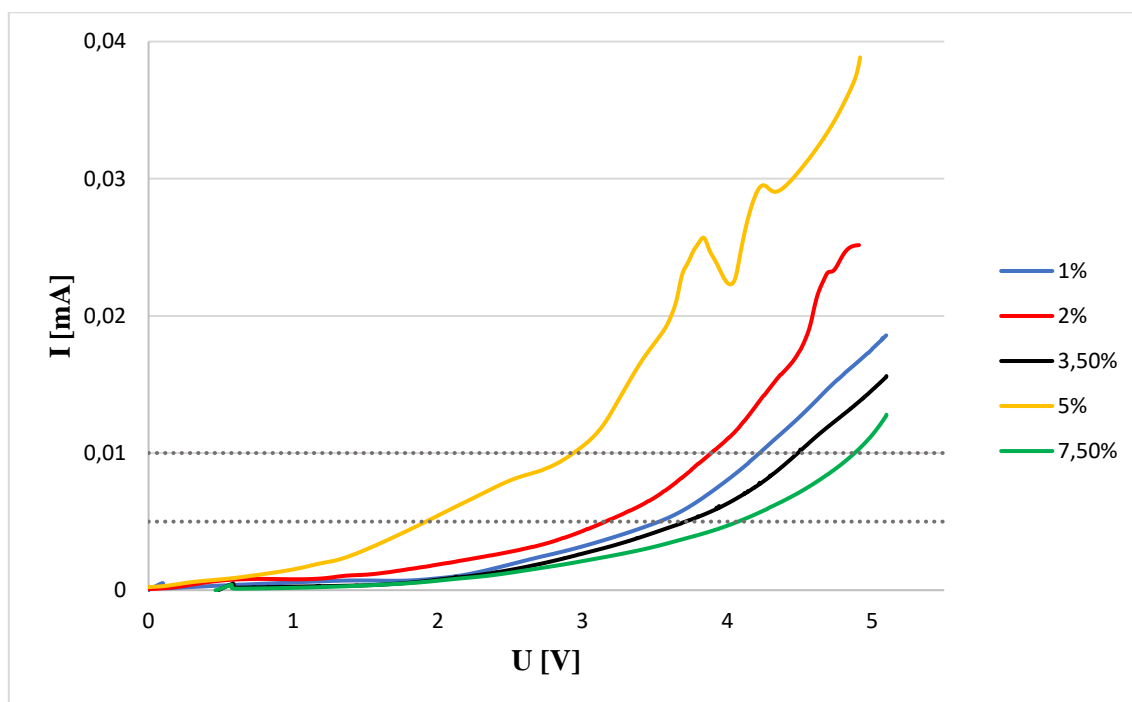


Obr. 5.17: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TPP

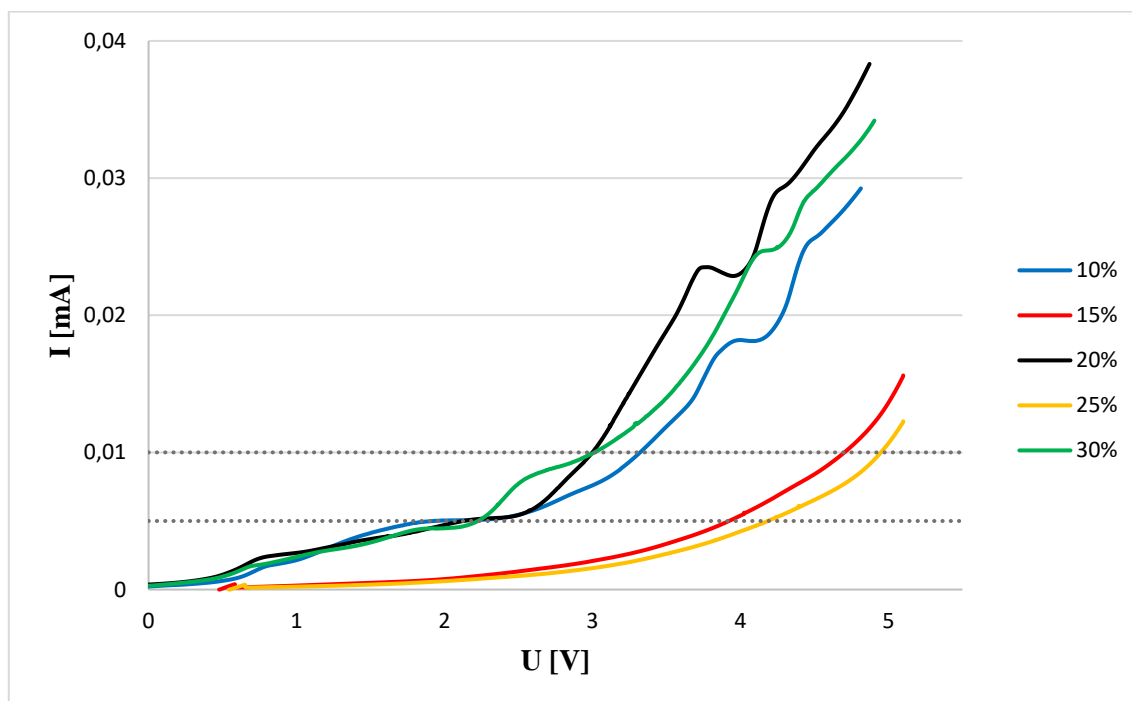
Tab. 5.9: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TPP

Procentuální objem TPP [%]	Potenciálové okno [V]	
	5 μA	10 μA
1	4,51	-
2	4,15	4,96
3,5	3,71	4,48
5	1,91	2,92
7,5	3,61	4,43
10	3,57	4,47
15	3,92	4,70
20	2,11	2,99
25	-	-
30	3,37	4,30
35	3,74	4,51
40	1,16	3,05
50	3,41	4,55
60	3,27	3,89

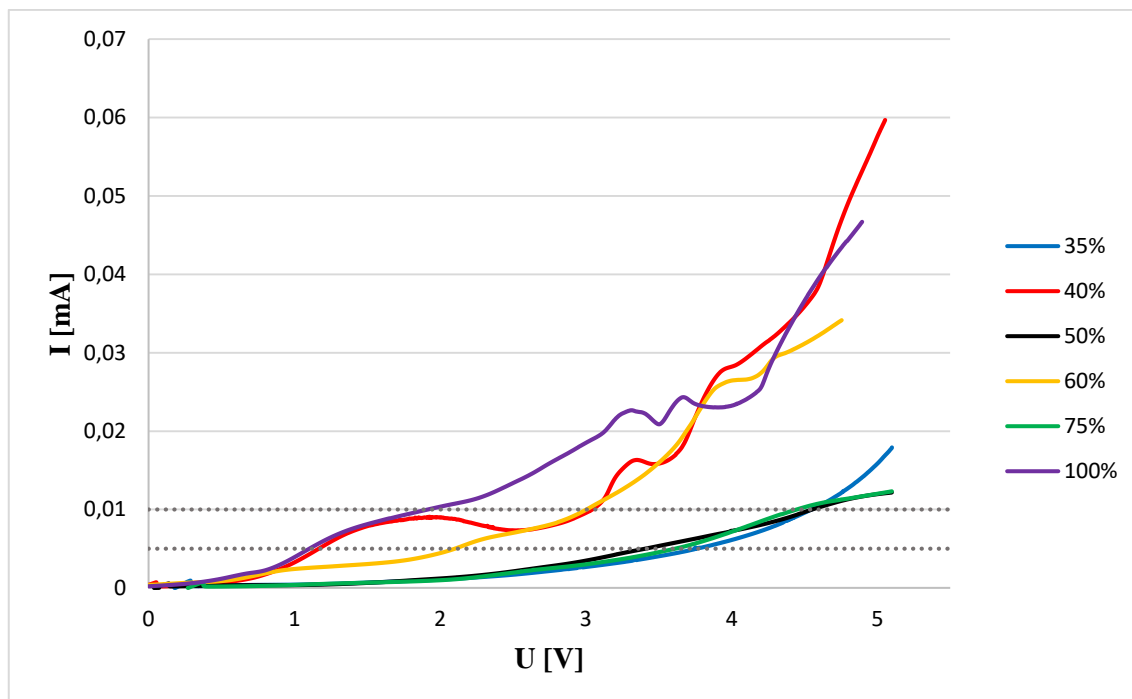
75	3,61	4,43
100	1,10	1,91



Obr. 5.18: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TPP



Obr. 5.19: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TPP



Obr. 5.20: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přidavkem TPP

5.7.5 Výsledky termické analýzy

Měření vzorků gelových polymerních elektrolytů s retardéry hoření bylo prováděno pomocí metod TGA a DTA. Cílem měření bylo zjistit, jaký vliv mají retardéry hoření na teplotní vlastnosti gelových elektrolytů.

Pro měření byly vybrány čtyři vzorky - vzorek bez retardéru hoření, vzorek s procentuálním objemem retardéru TEP 50%, vzorek s procentuálním objemem retardéru hoření TMP 60%, vzorek s procentuálním objemem TBP 40% a gelový vzorek s procentuálním objemem retardéru TPP 40%. Ze všech vzorků byly vyříznuty malé obdélníky, které postupně byly vloženy do přístroje TG-DTA-EGA, který je složen z TG-DTA části od firmy TA INSTRUMENTS Q600 a infračerveného analyzátoru THERMO NICOLET IS100. Toto zařízení je používáno pro stanovení chemických, fázových a hmotnostních změn během ohřevu připraveného vzorku. Měření všech vzorků bylo provedeno v argonové atmosféře a probíhalo na chemické fakultě VUT v Brně. Pro stanovení a následné porovnání připravených vzorků byly pro všechna měření nastaveny stejné parametry: počáteční teplota 30 °C, koncová teplota 600 °C, rychlost ohřevu 5 °C/min.

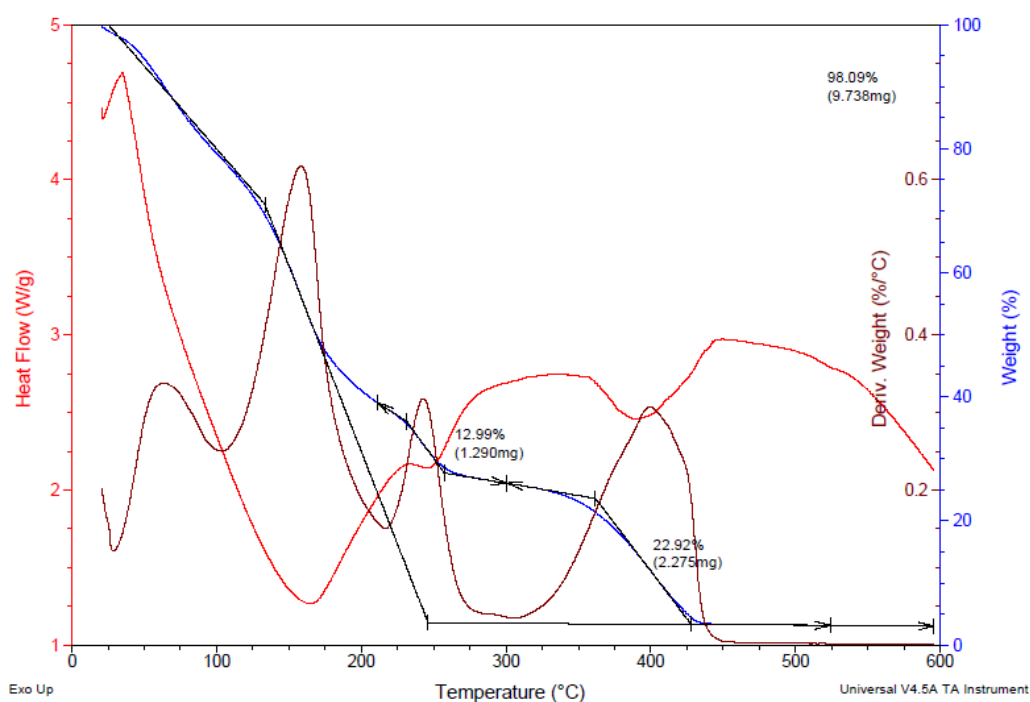
V tabulce 5.10 jsou uvedeny všechny vyhodnocené vlastnosti měření připravených vzorků v argonu a ve vzduchu z TGA a DTA metod.

Na obrázku 5.21 lze vidět průběh třech křivek pro vzorek bez přidavku retardéru hoření v argonu. Obrázek 5.22 znázorňuje stejné křivky pro gelový vzorek s procentuálním objemem retardéru hoření TEP 50%. Na obrázku 5.23 jsou křivky pro vzorek s procentuálním objemem retardéru TMP 60%, obrázek 5.24 patří vzorku s procentuálním objemem TBP 40%. Na obrázku 5.25 jsou uvedeny křivky gelového polymerního elektrolytu s procentuálním objemem TPP 40%.

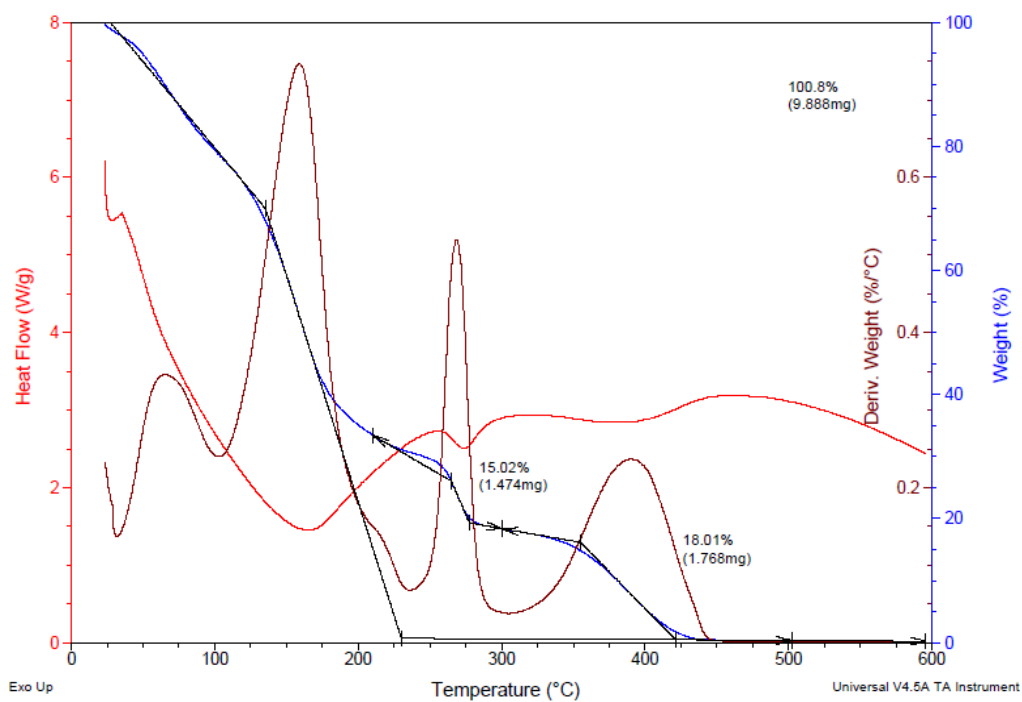
Na každém obrázku jsou tři křivky a každá z nich má rozdílný význam. Modrá křivka znázorňuje úbytek hmotnosti vzorku v procentech, hnědá ukazuje diferenciální tvar tohoto úbytku v procentech na jeden stupeň celsia a červená značí tepelný tok. Pokud červená křivka narůstá, dochází k exotermickému procesu a pokud křivka klesá, dochází k endotermickému procesu.

Tab. 5.10: Teplotní vlastnosti gelových polymerních elektrolytů v argonové atmosféře

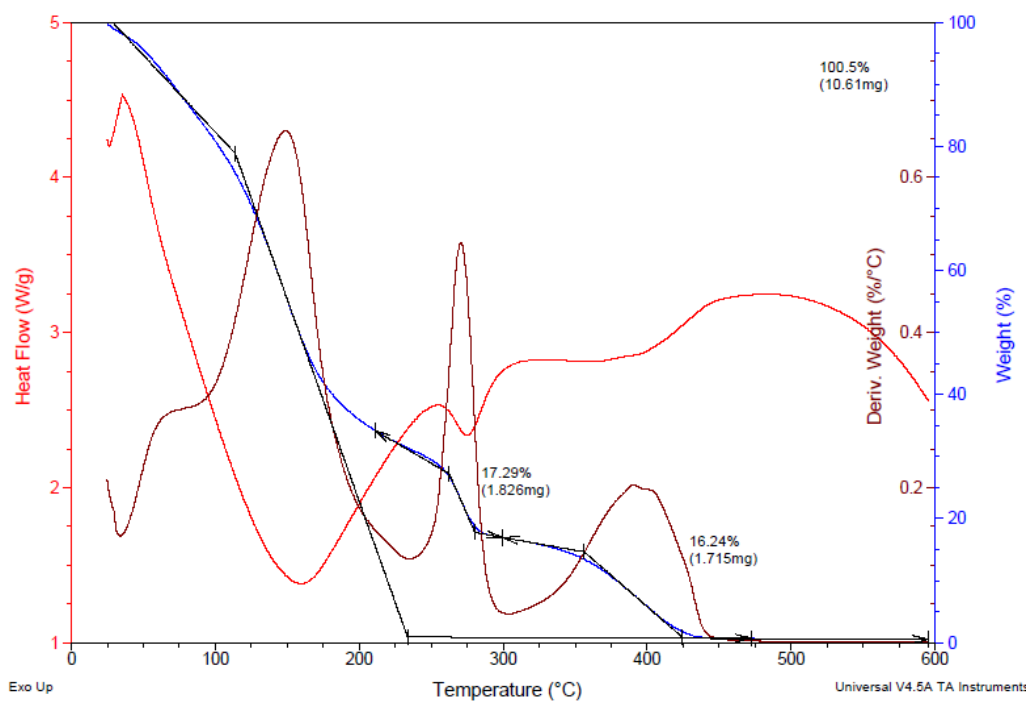
Přípravený vzorek	Teplota nejvyššího úbytku hmotnosti [°C]	Nejvyšší úbytek hmotnosti při odpaření rozpouštědla [%]	Celkový úbytek hmotnosti [%]	γ [mS/cm]
bez retardéru hoření	152	12,99	98,09	3,06
TEP 50%	159	15,02	100,8	4,94
TMP 60%	152	17,29	100,5	4,45
TBP 40%	248	16,60	97,70	6,45
TPP 40%	153	25,66	98,76	2,12



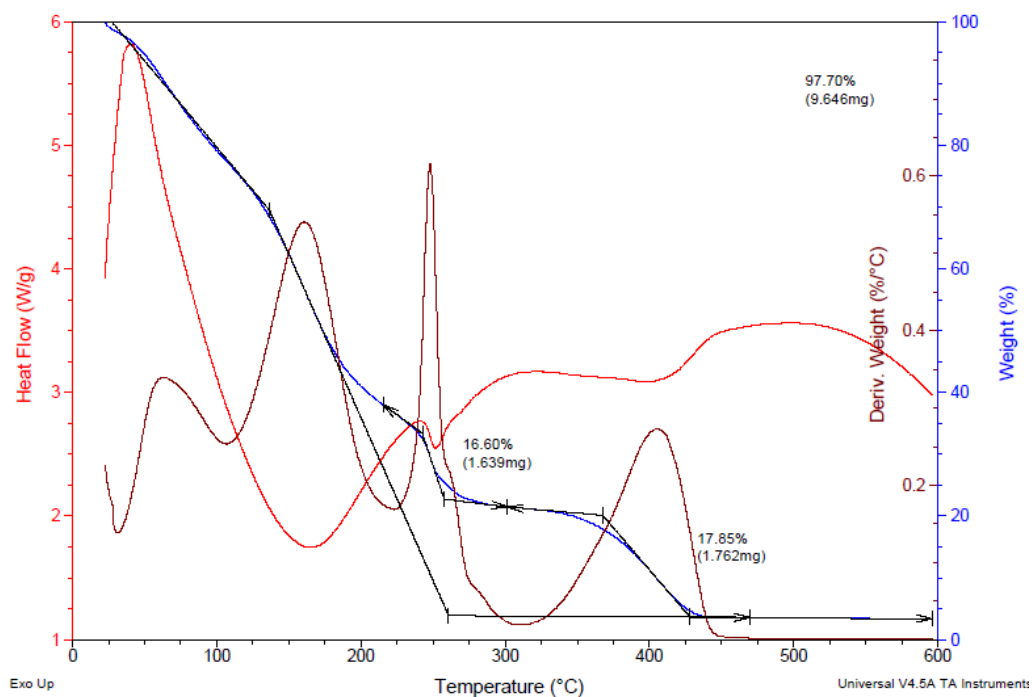
Obr. 5.21: Termická analýza vzorku bez retardéru hoření



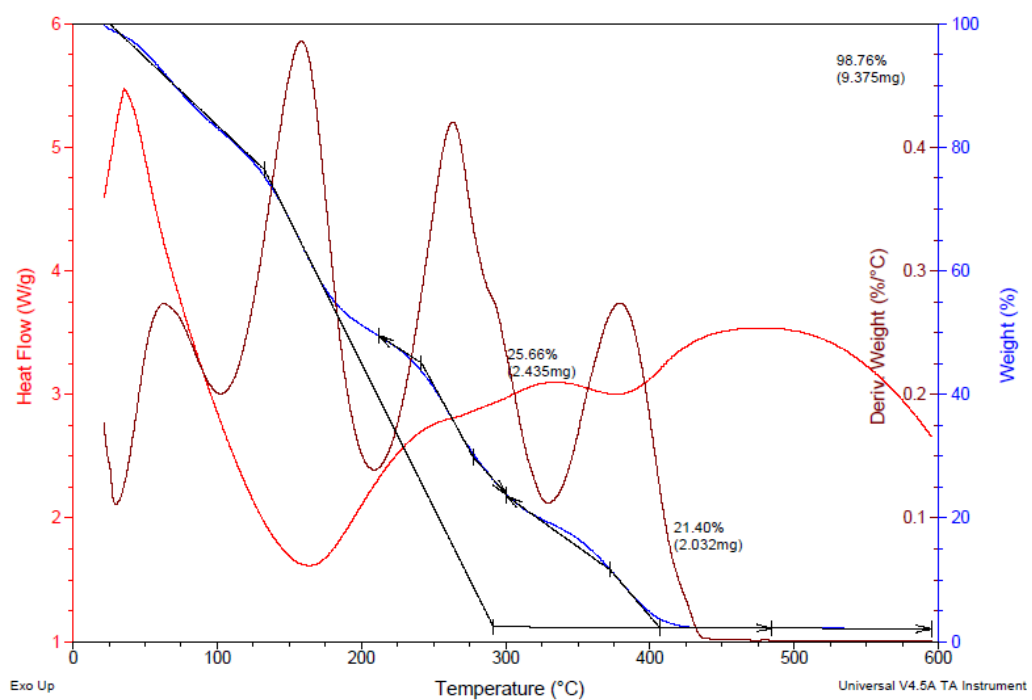
Obr. 5.22: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TEP 50%



Obr. 5.23: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TMP 60%



Obr. 5.24: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TBP 40%



Obr. 5.25: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TPP 40%

6 ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

V průběhu diplomové práce byly připraveny čtyři řady gelových polymerních elektrolytů s přidavkem různých retardérů hoření. Základní chemické složení bylo s následujícími chemickými látkami: lithná sůl LiPF_6 , rozpouštědlo EC:DEC, monomer MMA, síťovací činidlo EDMA, iniciátor UV polymerace BEE. Jako retardéry hoření byly použity látky TEP, TMP, TBP, TPP.

První skupinou gelových polymerních elektrolytů byly vzorky s různým procentuálním objemem retardéru TEP. Hodnoty měrné elektrické vodivosti se pohybovaly v rozmezí od 0,26 mS/cm do 4,94 mS/cm. Nejvyšší hodnotu měrné vodivosti 4,94 mS/cm dosáhl vzorek s procentuálním objemem TEP 50%. Nejmenší hodnotu měrné elektrické vodivosti dosáhl vzorek s procentuálním objemem TEP 100%. Tento vzorek na rozdíl od ostatních měl horší vlastnosti a byla s ním horší manipulace. Co se týká hodnot rozkladného napětí při měření potenciálového okna, nejvyšší hodnoty potenciálového okna 4,27 V při 5 μA dosáhl vzorek s procentuálním objemem 30%. Nejmenší hodnoty potenciálového okna 0,72 V a 0,94 V dosáhl vzorek s procentuálním objemem 10%. Vzorek s procentuálním objemem TEP 40% neměl žádné hodnoty potenciálového okna.

Druhá řada gelových polymerních elektrolytů jsou vzorky s různým procentuálním objemem TMP. Hodnoty měrné elektrické vodivosti se pohybovaly v rozmezí od 1,21 mS/cm do 4,45 mS/cm. Nejvyšší hodnotu měrné vodivosti 4,45 mS/cm dosáhl vzorek s procentuálním objemem TMP 60%. Nejmenší hodnotu měrné elektrické vodivosti dosáhl vzorek s procentuálním objemem TMP 5%. Z valné části vzorky měly hodnoty měrné vodivosti nižší než u základního gelu. Co se týká hodnot rozkladného napětí při měření potenciálového okna, nejvyšší hodnoty potenciálového okna 4,96 V při 5 μA dosáhl vzorek s procentuálním objemem 100%. Tento vzorek měl horší elektrické a elektrochemické vlastnosti než ostatní. Nejmenší hodnoty potenciálového okna 1,08 V a 2,78 V dosáhl vzorek s procentuálním objemem 5%.

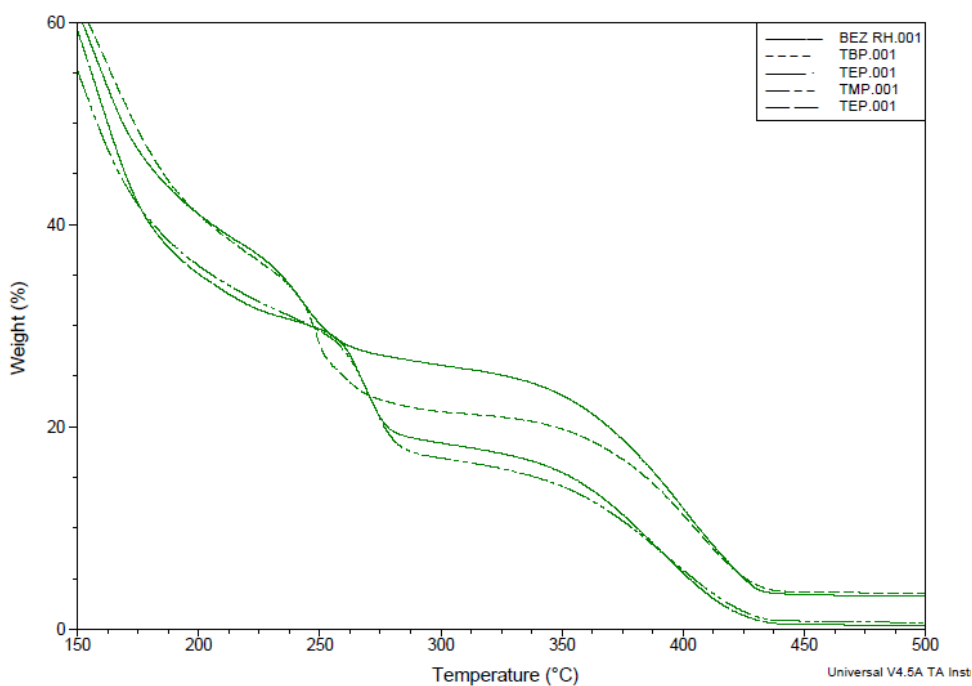
Třetí řada gelových polymerních elektrolytů jsou vzorky s různým procentuálním objemem TBP. Hodnoty měrné elektrické vodivosti se pohybovaly v rozmezí od 0,77 mS/cm do 6,45 mS/cm. Nejvyšší hodnotu měrné vodivosti 6,45 mS/cm dosáhl vzorek s procentuálním objemem TBP 40%. Nejmenší hodnotu měrné elektrické vodivosti dosáhl vzorek s procentuálním objemem TBP 25%. Z valné části vzorky měly hodnoty měrné vodivosti nižší než u základního gelu, jenom dva vzorky měly měrnou vodivost vyšší než základní gel. Co se týká hodnot rozkladného napětí při měření potenciálového okna, nejvyšší hodnoty potenciálového okna 4,15 V při 5 μA dosáhl vzorek s procentuálním objemem 1%. Vzorek s procentuálním objemem 60% neměl žádné hodnoty potenciálového okna. Nejmenší hodnoty potenciálového okna 1,18 V a 3,42 V dosáhl vzorek s procentuálním objemem 30%.

Čtvrtá řada gelových polymerních elektrolytů jsou vzorky s různým procentuálním objemem TPP. Hodnoty měrné elektrické vodivosti se pohybovaly v rozmezí od 0,83 mS/cm do 2,24 mS/cm. Nejvyšší hodnotu měrné vodivosti 2,24 mS/cm dosáhl vzorek s procentuálním objemem TPP 5%. Nejmenší hodnotu měrné elektrické vodivosti 0,83 mS/cm dosáhl vzorek s procentuálním objemem TPP %. Všechny vzorky měly hodnoty měrné vodivosti nižší než u základního gelu. Co se týká hodnot rozkladného napětí při měření potenciálového okna, nejvyšší hodnoty potenciálového okna 4,51 V při

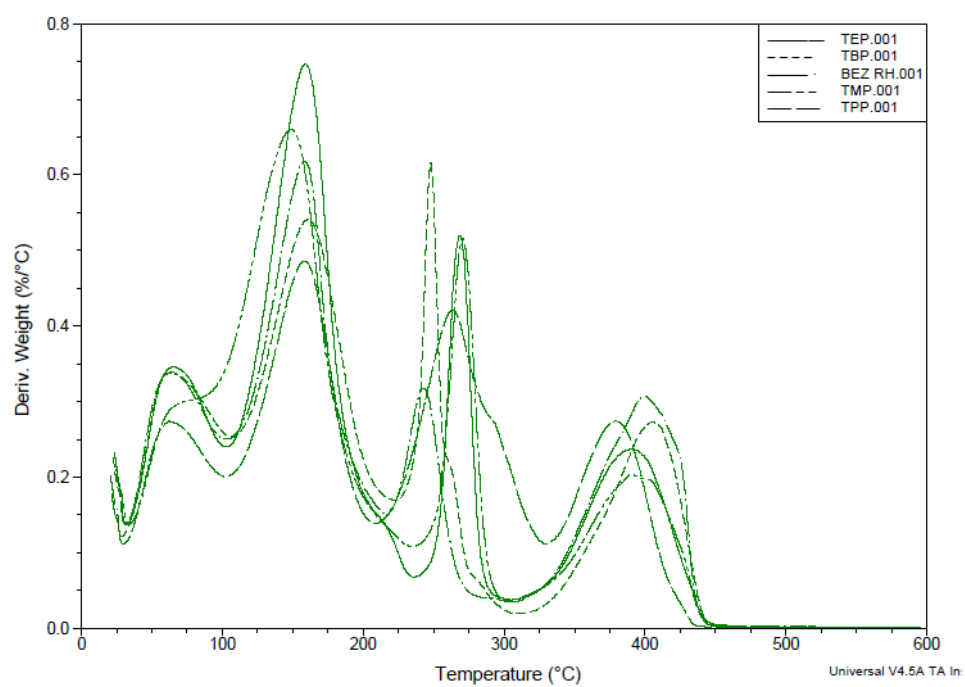
5 μA dosáhl vzorek s procentuálním objemem 1%. Vzorek s procentuálním objemem 25% neměl žádné hodnoty potenciálového okna. Nejmenší hodnoty potenciálového okna 1,10 V a 1,91 V dosáhl vzorek s procentuálním objemem 100%. Na rozdíl od všech vzorků s procentuálním objemem 100%, vzorek se stejným objemem TPP měl dobré vlastnosti jakožto adheze a manipulace.

Poslední částí je vyhodnocení výsledků termické analýzy vybraných vzorků. Nejvyšší teplotu úbytku hmotnosti 248 °C měl vzorek gelového elektrolytu s procentuálním objemem retardéru hoření TBP 40%, naopak nejnižší teplotu úbytku hmotnosti 152 °C měl vzorek s procentuálním objemem retardéru hoření TMP 60%. Nejmenší úbytek hmotnosti měly gelové polymerní elektrolyty s procentuálním objemem retardéru TMP 60% a TBP 40%. Nejvyšší úbytek hmotnosti měl vzorek s procentuálním objemem retardéru hoření TPP 40%. Teplota, při níž dochází k prvnímu poklesu hmotnosti (oxidační teplota) v argonu se pohybuje většinou kolem 155 – 160 °C.

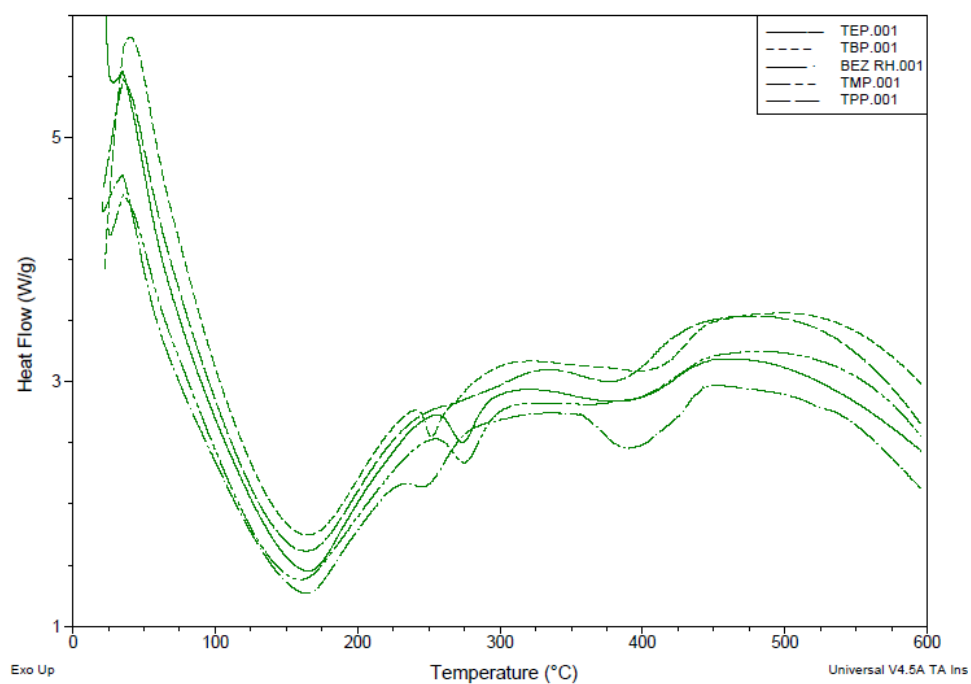
Obrázky 6.1, 6.2, 6.3 znázorňují porovnání úbytku hmotnosti v procentech, porovnání diferenciálního tvaru tohoto úbytku a porovnání tepelného toku.



Obr. 6.1: Úbytek hmotnosti všech vzorků v procentech



Obr. 6.2: Differenciální tvar úbytku hmotnosti všech vzorků



Obr. 6.3: Průběh teplotního toku všech vzorků

7 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo nastudovat problematiku týkající se gelových polymerních elektrolytů se zaměřením na použití v lithno-iontových akumulátorech a na základě získaných poznatků navrhnout, jak zvýšit požární bezpečnost gelových elektrolytů pomocí retardérů hoření.

Byly připraveny vzorky gelových polymerních elektrolytů, které se skládají ze soli LiPF₆ rozpouštěné v rozpouštědle EC:DEC a monomeru MMA. Jako síťovací činidlo byl použit EDMA, iniciátorem UV polymerace byla látka BEE. Polymerace vzorků probíhala pomocí UV záření po dobu 60 min. Složení připravených gelových elektrolytů se měnilo podle druhu retardéru hoření a jejího procentuálního objemu v roztoku elektrolytu. Jako retardéry hoření byly použity následující látky: TEP, TMP, TBP, TPP.

Pro měření měrné elektrické vodivosti a potenciálových oken jednotlivých vzorků byly použity metody impedanční spektroskopie a cyklické voltametrie. Z naměřených výsledků byly zjištěny následující závěry:

- všechny vzorky s procentuálním objemem retardéru hoření v rozmezí od 1% do 60% mají dobré mechanické a elastické vlastnosti (dobrá viskozita, adheze, elasticita, pružnost), u vzorků s vyšším procentuálním objemem docházelo k zhoršení všech zmíněných vlastností
- nejvyšší hodnotu měrné elektrické vodivosti 6,45 mS/cm² dosáhl vzorek s procentuálním objemem 40% retardéru hoření TBP, nejnižší hodnotu elektrické vodivosti 0,23 mS/cm² dosáhl vzorek s procentuálním objemem 100% retardéru hoření TEP
- hodnoty elektrické vodivosti všech vzorků, u kterých se měnil procentuální objem retardéru hoření TPP byly nižší než 3 mS/cm
- lepší hodnoty elektrické vodivosti měly vzorky, u kterých se měnil procentuální objem retardéru hoření TEP
- rozsah hodnot rozkladného napětí pro měření potenciálových oken se pohybuje od 0,72 V do 4,96 V, nejvyšší hodnotu potenciálového okna dosáhl vzorek s procentuálním objemem 100% retardéru hoření TMP
- přidáním retardéru hoření TBP s procentuálním objemem 40% se teplota, při které dochází k úbytku hmotnosti zvyšuje o 96 °C
- přidáním retardérů hoření TEP, TMP a TPP se teplota, při které dochází k úbytku hmotnosti mění o jeden nebo sedm stupňů.

LITERATURA

- [1] ALI, Umar, Khairil Juhanni Bt. Abd KARIM a Nor Aziah BUANG. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews* [online]. Taylor, 2015, **55**(4), 678-705 [cit. 2016-12-14]. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377. ISSN 15583724. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1080/15583724.2015.1031377>
- [2] BAJER, Michal. *Aprotické elektrolyty pro lithno-iontové akumulátory s vyšší teplotní stabilitou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013, 86 l.: il. 1 CD-ROM.
- [3] BLÁHA, Vladimír. *Gelové polymerní elektrolyty pro superkondenzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. Diplomová práce. Vedoucí práce Ing. Petr Dvořák.
- [4] CAFOUREK, Martin. *Nové gelové polymerní elektrolyty*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010.
- [5] DVOŘÁK, Petr. *Materiály pro superkondenzátory*. Vysoké učení technické v Brně: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014.
- [6] HASHIFUDIN, Amirah, Sim HAR, Chan HAN, Hans KAMMER a Siti YUSOFF. MISCIBILITY AND CONDUCTIVITY STUDIES ON THE BLENDS OF POLY (ETHYLENE OXIDE), POLYACRYLATE AND LITHIUM PERCHLORATE. *Polymers Research Journal* [online]. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2013, **7**(2), 195-204 [cit. 2016-12-07]. ISSN 19352530.
- [7] HLAVA, Kamil. *Aprotické elektrolyty s retardery hoření*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015, 71 listů: foto, grafy, tabulky 1 CD.
- [8] CHYTIL, Václav. *Retardéry hoření a jejich průnik do terestrického ekosystému*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2014, 72 s.: il.
- [9] JIRÁK, Tibor. *Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. Dizertační práce. Vedoucí práce Prof. Ing. Jiří Vondrák, CSc.
- [10] KRATOCHVÍL, Martin. *Technologie přípravy aprotických gelových polymerních elektrolytů na bázi PMMA*. Vysoké učení technické v Brně: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008.
- [11] KREJZA, Ondřej. *Gelové polymerní elektrolyty pro elektrochromní prvky*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009.
- [12] KULKARNI, S., V. MARKAD, J. MELO, S. D'SOUZA a K. KODAM. Biodegradation of tributyl phosphate using *Klebsiella pneumoniae* sp. S3. *Applied Microbiology and Biotechnology* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1401, **98**(2), 919-929 [cit. 2016-12-06]. DOI: 10.1007/s00253-013-4938-2. ISSN 01757598.
- [13] MANUEL STEPHAN, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal* [online]. Elsevier, 2006, **42**(1), 21-42 [cit. 2016-12-14]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017. ISSN 00143057. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/244062852>

- [14] MUSIL, Michal. *Gelové polymerní elektrolyty s vyšší požární bezpečností*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010.
- [15] PROCHÁZKA, Jaroslav. *Gelové polymerní elektrolyty s nanočásticemi oxidu hlinitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008.
- [16] SUMKA, Martin. *Nové gelové elektrolyty*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016.
- [17] ZITKA, Jan. *Bezpečnost lithno-iontových akumulátorů*. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. Semestrální práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.
- [18] ZITKA, Jan. *Studium vlastností gelových polymerních elektrolytů pro lithno-iontové akumulátory*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013, 70 l. : il. 1 CD-ROM.
- [19] *European Polymer Journal* [online]. Elsevier, 2006, **42**(1) [cit. 2016-12-14]. ISSN 00143057.
- [20] Trimethyl phosphate $\geq 99\%$. In: *SIGMA-ALDRICH: A Part of Merck* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC, 2016 [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/241024?lang=en®ion=CZ>
- [21] Trimethyl phosphate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Trimethyl_phosphate
- [22] Poly (methyl methacrylate). In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate))
- [23] Ethylene carbonate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_carbonate
- [24] Triethyl phosphate ReagentPlus, $\geq 99.8\%$. In: *SIGMA-ALDRICH: A Part of Merck* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC, 2016 [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/538728?lang=en®ion=CZ>
- [25] Triethyl phosphate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Triethyl_phosphate
- [26] Propylene carbonate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Propylene_carbonate
- [27] Triphenyl phosphate $\geq 99\%$. In: *SIGMA-ALDRICH: A Part of Merck* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC, 2016 [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/241288?lang=en®ion=CZ>
- [28] Triphenyl phosphate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Triphenyl_phosphate
- [29] Lithium perchlorate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_perchlorate

- [30] Benzoin ethyl ether 97%. In: *SIGMA-ALDRICH* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC, 2016 [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/172006?lang=en®ion=CZ&gclid=CPjC74Sr9NACFQKkGAodt3UKHA>
- [31] Tributyl phosphate $\geq 99\%$. In: *SIGMA-ALDRICH: A Part of Merck* [online]. Sigma-Aldrich Co. LLC, 2016 [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/240494?lang=en®ion=CZ>
- [32] Tributyl phosphate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Tributyl_phosphate
- [33] EDMA. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2016-12-14]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/EDMA>
- [34] Dimethyl carbonate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Dimethyl_carbonate
- [35] GRACHEVA, I. *Gelové polymerní elektrolyty na bázi MMA s retardéry hoření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav mikroelektroniky/elektrotechnologie, 2017. 33 s. Semestrální práce. Vedoucí práce: doc. ing. Marie Sedlářková, CSc.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 3.1: Zobrazení komplexní veličiny	14
Obr. 4.1: Struktura molekuly - triphenyl phosphate	18
Obr. 4.2: Struktura molekuly – triethyl phosphate	19
Obr. 4.3: Struktura molekuly – trimethyl phosphate	19
Obr. 4.4: Struktura molekuly – tibutyl phosphate	19
Obr. 5.1: Rukavicový box napuštěný argonem.....	22
Obr. 5.2: Forma pro přípravu gelových vzorků	22
Obr. 5.3: Přístroj s UV zářením	23
Obr. 5.4: Jednotlivé díly testovací cely.....	23
Obr. 5.5: Detailní znázornění závislosti reálné složky na imaginární složky komplexní rezistivity	26
Obr. 5.6: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TEP.....	29
Obr. 5.7: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TEP.....	30
Obr. 5.8: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TEP.....	30
Obr. 5.9: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TMP.....	33
Obr. 5.10: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TMP.....	34
Obr. 5.11: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TMP.....	35
Obr. 5.12: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TMP.....	35
Obr. 5.13: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TBP.....	37
Obr. 5.14: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TBP	39
Obr. 5.15: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů d přídavkem TBP	39
Obr. 5.16: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TBP	40
Obr. 5.17: Závislost měrné elektrické vodivosti na procentuálním objemu retardéru hoření TPP	42
Obr. 5.18: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TPP.....	44
Obr. 5.19: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TPP.....	44
Obr. 5.20: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytůs přídavkem TPP.....	45
Obr. 5.21: Termická analýza vzorku bez retardéru hoření	48
Obr. 5.22: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TEP 50%	49

Obr. 5.23: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TMP 60%	49
Obr. 5.24: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TBP 40%	50
Obr. 5.25: Termická analýza vzorku s procentuálním objemem retardéru hoření TPP 40%	50
Obr. 6.1: Úbytek hmotnosti všech vzorků v procentech.....	52
Obr. 6.2: Differenciální tvar úbytku hmotnosti všech vzorků	53
Obr. 6.3: Průběh teplotního toku všech vzorků	53

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1: Fyzikální vlastnosti polymerů	10
Tab. 4.1: Vlastnosti použitých retardérů hoření	18
Tab. 5.1: Hustoty a molární hmotnosti použitých chemikáli.....	24
Tab. 5.2: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TEP.....	27
Tab. 5.3: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TEP.....	29
Tab. 5.4: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TMP.....	31
Tab. 5.5: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TMP.....	33
Tab. 5.6: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TBP.....	36
Tab. 5.7: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TBP	38
Tab. 5.8: Měrná vodivost gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TPP	40
Tab. 5.9: Potenciálová okna gelových polymerních elektrolytů s přídavkem TPP.....	43
Tab. 5.10: Teplotní vlastnosti gelových polymerních elektrolytů v argonové atmosféře	48